Der Einfluß hoher elektrischer Felder auf adsorbierte Gase (Sauerstoff auf Wolfram-Einkristallflächen)

Untersuchungen mit dem Feldelektronenmikroskop

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Michael Domke

aus Thorn

1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546512_0021

Der Einfluß hoher elektrischer Felder auf adsorbierte Gase (Sauerstoff auf Wolfram-Einkristallflächen)

Untersuchungen mit dem Feldelektronenmikroskop

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Michael Domke

aus Thorn

1. Berichter: Prof. Dr. M. Drechsler
2. Berichter: Prof. Dr. J. Block
3. Berichter: Prof. Dr. J. Hoeft

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der Promotion: 28. 8. 1974

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	2
2.1 Adsorption	2
2.2 Thermodynamische Grundlagen	5
2.3 Feldemission	9
2.31 Fowler-Nordheim-Gleichung	9
2.32 Das Feldelektronenmikroskop	12
3 Das System Sauerstoff auf Wolfram. Bisherige Ergebnisse	15
3.1 Meßmethoden. Allgemeine Charakterisierung	15
3.2 Adsorptionsenergien und Diffusion	17
3.3 Adsorption an polykristallinem Wolfram. Rearrangement	19
3.4 Adsorption an Einkristall-flächen	22
3.5 Schlußfolgerungen für diese Arbeit	26
4 Experimentelles	28
4.1 Vakuumerzeugung und Druckmessung	28
4.2 Gaseinlaß	30
4.3 Herstellung des Feldelektronen-mikroskops. Temperaturmessung	31
4.4 Aufnahme von Fowler-Nordheim-Diagrammen	34
4.5 Diffusionstemperaturen	36
4.6 Feldstärken	38
5 Ergebnisse und Diskussion	39
5.1 Sauerstoff auf Wolfram. Feldfreier Fall	39
5.2 Wirkung des Feldes auf Sauer-stoffbedeckungen	44

Seite

5.3 Dipolmomente und Polarisierbarkeiten 52

5.31 Austrittsarbeiten und Bedeckungen 58

5.32 Bedeckungsabhängigkeit der Adsorptionsenergie 60

5.33 Korrigierte Dipolmomente und Polarisierbarkeiten 65

5.34 Flächenspezifität des Dipolmoments 67

5.35 Bedeckungsabhängigkeit des Dipolmoments 73

5.36 Vergleich mit früheren Werten 76

6 Zusammenfassung 79

7 Literaturverzeichnis 81

1 Einleitung

Ein vielseitig anwendbares Instrument zur Untersuchung von Adsorption ist das Feldemissionsmikroskop. Dabei ist die Wirkung der dort angewandten hohen Felder auf Adsorptionsschichten bisher nur wenig untersucht worden. Abgesehen von sehr hohen positiven Feldern, bei denen durch Feldeinwirkung induzierte chemische Reaktionen oder Desorption stattfinden können, sind die Felder zumeist als Störungen bei der Messung von Energien und Austrittsarbeiten aufgefaßt worden. Jedoch haben die Feldeinflüsse auch eine grundsätzliche Bedeutung, denn sie können z.B. Informationen über die elektrischen Eigenschaften der Adsorptionsschicht geben, die mit Elektronenverschiebungen verknüpft sind. Infolge von Feldenergien werden Gleichgewichtsbedeckungen verändert, Richtung und Stärke dieser Verschiebung hängen vom Dipolmoment und von der Polarisierbarkeit der Adsorptionsschicht ab. So kann je nach Parallelität oder Antiparallelität von Feld und Dipolmoment eine Zunahme bzw. Abnahme der Bedeckung gegenüber dem feldfreien Fall erwartet werden, polarisierbare Anteile dagegen sollten die Bedeckung stets erhöhen. Dabei werden die Bedeckungen über Austrittsarbeitsänderungen im Feldelektronenmikroskop bestimmt.

Für Metalle, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalle, liegen bereits Messungen von Verschiebungen von Adsorbaten vor[1-8], es konnten für die einfachsten Systeme auch Dipolmomente[2,3,6] sowie obere Grenzen für Polarisierbarkeiten[3,6] bestimmt werden. Für kompliziertere Adsorbate (Lanthaniden) wurden komplizierte Bindungsstrukturen gefunden[7], die einfache Annahmen über den Feldeinfluß nicht erlauben. Die Messung an nichtmetallischen Adsorbaten gestaltet sich insofern schwieriger, als geringere elektrische Wechselwirkungen (Austrittsarbeitsänderungen) vorliegen, da im Vergleich zu den einfachsten Metallen die ionischen Anteile der Bindung

weit geringer sind und die Bindung fast vollständig durch Wechselwirkungen der Elektronenhüllen erfolgt. Lediglich die Existenz einer feldinduzierten Verschiebung von O_2 auf W wurde bisher gefunden[1], eine Abschätzung von Dipolmomenten[1] aus der Kinetik der Verschiebung kann nur als grobe Näherung betrachtet werden. Von allen Gasen weist Sauerstoff die größte Elektronegativität auf und läßt deshalb maximale Elektronenverschiebung erwarten. Das System O_2/W bietet sich deshalb für erste Messungen an. Es sei zudem auf die große Bedeutung der Sauerstoffadsorption als erste Stufe jeder Oxidation hingewiesen.

2 Grundlagen

2.1 Adsorption

Eine Anreicherung von artfremden Molekeln an der Oberfläche eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit wird Adsorption genannt. Insbesondere bei der Adsorption von Gasen auf einem Festkörper ist folgendes Modell geeignet: Eine Gasmolekel trifft auf eine Oberfläche und bildet dort (evt. unter Dissoziation) mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, dem sog. Haftkoeffizienten, einen gebundenen Komplex. Das adsorbierte Atom oder Molekül wird Adatom, die Unterlage Adsorbens und der Komplex Unterlage-Adatom Adsorbat genannt. Die Tiefe der Potentialmulde vor der Oberfläche, in der das Teilchen gebunden ist, gibt die Adsorptionsenergie q_{ads} an. Dabei ist es durchaus möglich, daß eine Aktivierungsschwelle E_a bei der Adsorption (z.B. bei der Dissoziation von Molekülen) zu überwinden ist und Adsorption bei sehr tiefer Temperatur noch nicht möglich ist. In der Energiebilanz tritt E_a allerdings nicht auf. Die Ablösung (Desorption) des Adatoms ist dagegen ein kinetischer Vorgang: die Aktivierungsenergie wird stets mitgemessen: $q_{des} = q_{ads} + E_a$. Bei geringerer Energiezufuhr wird eine Desorption in meßbaren Zeiten nicht zu beobachten sein.

Hingegen können im Adsorbat Freiheitsgrade der Translationsbewegung längs der Oberfläche angeregt werden: Das adsorbierte Teilchen diffundiert dann an der Oberfläche. Man spricht dann von beweglicher (mobiler) Adsorption im Gegensatz zu unbeweglicher (immobiler) Adsorption, wo das Adatom auf seinen Platz fixiert bleibt. Zur theoretischen Behandlung unterscheidet man ferner zwischen lokalisierter und nicht-lokalisierter Adsorption: im ersten Fall nimmt das Adatom je nach den Potentialverhältnissen an der Oberfläche nur bestimmte Oberflächenplätze ein, im andern Fall ist die Energie des Adatoms zu hoch, um die Potentialunterschiede längs der Oberfläche wahrnehmen zu können.

Nach Natur und Stärke der Adsorptionsenergie unterscheidet man zwischen ionischer, kovalenter und van der Waals-Bindung. Der überwiegende Teil der Adsorptionssysteme unter Beteiligung von chemisch aktiven Komponenten liegt zwischen ionischer und kovalenter Bindung unter Benutzung freier Oberflächenvalenzen des Adsorbens und unter Verschiebung von Elektronen (Chemisorption). Inaktive Stoffe sowie Adsorption in zweiter oder Kondensation in höherer Schicht dagegen werden nur durch van der Waals-Kräfte gebunden (Physisorption und Kondensation).

Infolge der Elektronenverschiebung kann man sich jedes chemisorbierte Teilchen als permanenten Oberflächendipol vorstellen, der die elektrischen Eigenschaften der Oberfläche ändert. So erhöht sich die Elektronenaustrittsarbeit, wenn man einen Dipol mit der negativen Seite nach außen adsorbiert, da die Elektronen mehr Arbeit zum Verlassen der Oberfläche aufzubringen haben. Unter Vernachlässigung von atomistischen Strukturen der Oberfläche ergibt sich durch die Adsorption eine zusätzliche elektrische Doppelschicht, die die Austrittsarbeit verändert. Der Potentialsprung (Austrittsarbeitsänderung) an der

Doppelschicht ergibt sich aus der Elektrostatik zu (cgs-Einheiten):

$$\begin{aligned} \Delta\varphi &= 4\,\pi\,D/\varepsilon \\ &= 4\,\pi\,p\cdot N/\varepsilon \\ &= 4\,\pi\,p\,N_s\,\theta/\varepsilon \end{aligned} \qquad (1)$$

$\Delta\varphi$: Austrittsarbeitsänderung
D : Dipoldichte
p : Dipolmoment
N : Anzahl der Dipole pro Flächeneinheit
N_s . max. Platzanzahl
$\theta = N/N_s$: Bedeckungsgrad
ε : Dielektrizitätskonstante

Diese sog. Helmholtzgleichung wird auch häufig mit einem Faktor 2 statt 4 angegeben[9], wobei man sich die Dipole halb in eine ideale Oberfläche eingebettet vorstellt und annimmt, daß die Elektronen nur gegen die halbe Potentialdifferenz anzulaufen haben. Genaue Rechnungen zeigen jedoch[10], daß unabhängig von der Lage der Doppelschicht die volle Potentialdifferenz wirksam bleibt, da die Lage des Ferminiveaus durch die Adsorption nicht geändert wird.

Jede reale Oberfläche weist Heterogenitäten wie Kristallbaufehler, unterschiedliche Einkristallflächen und unterschiedlich gelagerte Oberflächenatome auf einer Einkristallfläche auf. Bindungsstärke und -richtung von Adatomen werden nun von der Umgebung der bindenden Oberflächenatome abhängen. Chemisorption sollte daher a) flächenspezifisch sein und b) auf einer Einkristallfläche durch Bindung an verschiedene Oberflächenatome (verschiedene Adsorptionsplätze) unterschiedliche Zustände aufweisen. Letzteres braucht nicht der Fall zu sein, wenn bei großen Adatomen die Oberfläche bedeckt ist, sobald nur der energetisch günstigste Zustand besetzt ist. Ex-

perimentell erscheint die Besetzung verschiedener Zustände durch Bedeckungsbereiche unterschiedlicher Adsorptionsenergie, die sich jedoch auch überlappen können. Eine Beeinflussung der Adsorptionsenergie pro Atom ist jedoch infolge von gegenseitigen Wechselwirkungen der Adatome auch bei Zunahme der Bedeckung innerhalb eines Zustand zu erwarten. Jede Änderung der Adsorptionsenergie mit der Bedeckung hat dann insbesondere zur Folge, daß Dipolmomente von Oberflächendipolen infolge der gegenseitigen Wechselwirkungen bedeckungsabhängig werden und sich z.B. Austrittsarbeiten nicht mehr linear mit der Bedeckung ändern.

2.2 Thermodynamische Grundlagen

Thermodynamisch kann jedes Adsorptionssystem als System mit zwei Translationsfreiheitsgraden pro Adatom behandelt werden, sofern eine ausreichende Beweglichkeit längs der Oberfläche besteht. Betrachtet werden soll der Fall, daß ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen einem System und einem Teilchenreservoir durch eine von außen wirkende Kraft, im konkreten Fall hier das äußere elektrische Feld, verschoben wird: zu einem geänderten Energiewert stellt sich, in der Sprache der statistischen Thermodynamik, eine andere wahrscheinlichste Verteilung ein.

Für den Fall einer nicht-lokalisierten Adsorption sind die bekannten Gasgleichungen sofort übertragbar, wenn man das Volumen durch die Fläche A, den Druck durch den Ausbreitungsdruck Φ ersetzt. (Dabei ist der Ausbreitungsdruck Φ analog dem dreidimensionalen Druck als Ableitung der freien Energie E nach der Fläche A definiert). Allerdings muß jede Adsorption bei nicht zu hohen Temperaturen als lokalisiert angenommen werden: es muß die Konfigurationsentartung, die bei der Verteilung von N Teilchen auf N_s Plätze entsteht, berücksichtigt werden. Durch Aufstellen der

Zustandssumme Z für den wechselwirkungsfreien Fall und mit $E = -kT \ln Z$ erhält man für den Ausbreitungsdruck Φ:

$$\Phi = -c\ k\ T \ln (1 - \Theta) \qquad (2)$$

wobei $c = N_s/A$ ist. Für kleine Bedeckungen Θ wird auch hier das Analogon zur idealen Gasgleichung erhalten:

$$\Phi = c\ k\ T\ \Theta = \frac{N}{A}\ k\ T \qquad (3)$$

Im Zusammenhang mit der Feldionisation ist darauf hingewiesen worden[11], daß ein hohes inhomogenes Feld durch Ausrichtung oder Induzierung von Dipolen den Druck vor einer Feldemissionsspitze gegenüber dem feldfreien Raum erhöht. Dies gilt bei positivem und negativem Feld, lediglich die Dipole drehen sich beim Umpolen um. Analog dazu erhöht sich der Ausbreitungsdruck und damit die Bedeckung auf einer Oberfläche bei "richtig" liegendem adsorbiertem Dipol. Zeigt z.B. der negative Pol eines adsorbierten Dipols nach außen, wie es bei Gasen meist der Fall ist, so ist eine Bedeckungsgraderhöhung bei negativ gepolter Spitzenoberfläche zu erwarten. Die Kraftwirkung des inhomogenen Feldes ist auf den positiven Pol stärker als auf den negativen, so daß Bindungsenergie und Bedeckung bei negativer Spitze zunehmen, bei positiver Spitze dagegen abnehmen.

Quantitativ läßt sich das Problem über das chemische Potential μ behandeln, das thermodynamisch als Ableitung der freien Energie E nach der Teilchenzahl N definiert werden kann. Im wechselwirkungsfreien Fall ergibt sich für lokalisierte Adsorption an N_s Plätzen, wobei jeder Platz von maximal einem Teilchen besetzt werden kann[12]:

$$\mu = k\ T \ln \left(\frac{\Theta}{1-\Theta}\ \frac{1}{z(T)}\right) \qquad (4)$$

$z(T)$ ist die Einteilchenzustandssumme, sie läßt sich für die nachfolgende Berücksichtigung von Wechselwirkungen

aufspalten in $z(T) = a'(T)\exp(-q/kT)$, so daß

$$\mu = k\,T\,\ln\frac{\Theta}{1-\Theta} - q + a(T) \qquad (5)$$

($a'(T)$ und $a(T)$ enthalten Terme der Schwingungsanregung adsorbierter Teilchen). Berücksichtigt man in erster Näherung Wechselwirkungen zwischen benachbarten Plätzen (Bragg-Williams-Approximation), so ergeben sich durch Dipol-Dipol-Abstoßung und Depolarisationseffekte sowie van der Waalskräfte bedeckungsabhängige additive Korrekturglieder zum chemischen Potential[13]. Diese lassen sich zusammenfassen, indem man die Adsorptionsenergie bedeckungsabhängig, also als $q(\Theta)$, ansetzt. Der Schwingungsterm $a(T)$ dagegen bleibe in dieser Näherung weiterhin bedeckungsunabhängig.

Im elektrischen Feld addiert sich zu diesem Energieterm die Feldbindungsenergie[11,14] ($\vec{p}$: Dipolmoment, α: Polarisierbarkeit):

$$\Delta q(F) = \vec{p}\cdot\vec{F} + \frac{\alpha}{2}F^2 \qquad (6)$$

Dabei ist zu beachten, daß hierbei $\vec{p}$ und α bedeckungsunabhängig angenommen werden, im andern Fall ergibt für den Feld-Energieterm der freien Energie $\Delta E(F)$:
$\Delta E(F) = N\,\vec{p}(N)\cdot\vec{F} + N\,\alpha(N)\,F^2/2$[6], woraus für $\Delta q(F)$ folgt

$$\Delta q(F) = \frac{d(N\vec{p})}{dN}\cdot\vec{F} + \frac{1}{2}\frac{d(\alpha N)}{dN}F^2$$

$$= \vec{p}\cdot\vec{F} + \frac{\alpha}{2}F^2 + N\frac{d\vec{p}}{dN}\cdot\vec{F} + \frac{N}{2}\frac{d\alpha}{dN}F^2 \qquad (7)$$

Die chemischen Potentiale mit und ohne Feld betragen also in erster Näherung:

ohne Feld: $$\mu_o = k\,T\,\ln\frac{\Theta_o}{1-\Theta_o} - q(\Theta_o) + a(T) \qquad (8)$$

mit Feld: $$\mu_F = k\,T\,\ln\frac{\Theta_F}{1-\Theta_F} - \{q(\Theta_F) + \Delta q(F)\} + a(T) \qquad (9)$$

Thermodynamisches Gleichgewicht bedeutet Gleichheit der chemischen Potentiale. Es folgt[13,2,3]:

$$\Delta q(F) = \vec{p}\cdot\vec{F} + \frac{\alpha}{2} F^2 + \ldots$$

$$= k\ T\ \ln\left(\frac{\Theta_F}{\Theta_o}\ \frac{1-\Theta_o}{1-\Theta_F}\right) + q(\Theta_o) - q(\Theta_F) \qquad (10)$$

Gleichung 10 gibt die Bedeckungsgradänderung im Feld gegenüber dem feldfreien Fall an. Aus gemessenen Θ, T, $q(\Theta)$ lassen sich Dipolmomente und Polarisierbarkeiten bestimmen. Insbesondere für Dipolmomente von Adsorbaten ergibt sich so eine von Gleichung 1 unabhängige Bestimmungsmethode.

Zur Anwendung müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

a) Die adsorbierte und die diffundierende Spezies muß bekannt sein, um überhaupt vernünftige Aussagen machen zu können.
b) Es muß ein Teilchenreservoir zur Verfügung stehen, dessen Gesamt-Teilchenzahl während der Bedeckungsänderung praktisch konstant bleibt.
c) $q(\Theta)$ muß möglichst genau bekannt sein.
d) Die Verschiebung muß innerhalb eines Adsorptionszustandes stattfinden, da sich sonst möglicherweise der Schwingungsterm a(T) ändert. Es muß also ein Adsorptionszustand existieren, der ohne Mischung mit anderen Zuständen über weite Bedeckungsbereiche stabil ist. (In diesem Fall wird häufig konstantes $q(\Theta)$ gefunden.)
e) Eine ausreichende Teilchenbeweglichkeit zur Gleichgewichtseinstellung muß gegeben sein, wobei die Teilchenenergie nur so weit erhöht werden darf, daß Platzwechselvorgänge möglich sind, die Lokalisierung der Adsorption jedoch erhalten bleibt. Ferner sollte während der Diffusion noch keine merkbare Desorption

stattfinden, weshalb Diffusions- und Desorptionstemperatur möglichst weit auseinander liegen sollten.

f) Um den Feldeffekt leicht messen zu können, sollte ein Adsorptionssystem gewählt werden, dessen Austrittsarbeitsänderung bei Bedeckung möglichst groß ist. Es kann dann i.a. ein großes Dipolmoment erwartet werden.

2.3 Feldemission

2.31 Fowler-Nordheim-Gleichung

Elektronen werden am Verlassen einer Oberfläche durch eine durch die Bildkraft leicht verrundete Potentialbarriere gehindert, deren Höhe über dem Ferminiveau als Austrittsarbeit φ definiert ist. Beim Anlegen eines hohen äußeren Feldes F (Oberfläche negativ) wird die Barriere erniedrigt und auf eine endliche Breite verbogen (Abb. 1), so daß Elektronen durch sie hindurchtunneln können.

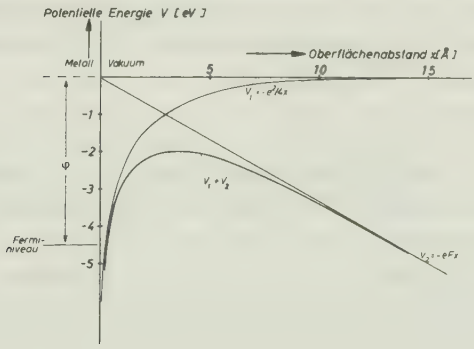

Abb. 1 - Potentielle Energie eines Elektrons vor einer Metalloberfläche (Wolfram) als Überlagerung von Bildkraft und äußerem elektrischen Feld.

Quantenmechanische Rechnungen für quasifreie Elektronen ergeben bei $0^{\circ}K$ für eine glatte Oberfläche die Stromdichte j in Abhängigkeit von φ und F (Fowler-Nordheim-Gleichung[15,16-19]):

$$j = 1.54 \cdot 10^{-6} \frac{F^2}{\varphi \; t^2(y)} \exp\left(-6.83 \cdot 10^7 \frac{\varphi^{3/2} f(y)}{F}\right) \quad (11)$$

$j = \frac{i}{A}$: Stromdichte in A/cm^2 (i: Strom, A: emittierende Fläche)

φ : Austrittsarbeit in eV

$F = \beta V$: elektr. Feldstärke in V/cm (V: Spannung)

$t(y), f(y)$: Elliptische Integrale der Variablen $y = 3.79 \cdot 10^{-4} F^{0.5}/\varphi$. Sie berücksichtigen die Veränderungen der Potentialbarriere durch die Bildkraft und sind tabelliert[18].

Die Gültigkeit der Gleichung ist bis etwa $1000^{\circ}K$ experimentell bestätigt. Sie wird zur Austrittsarbeits- oder Feldstärkebestimmung bei Oberflächen ohne und mit Adsorption herangezogen. Praktisch benutzt man sie, indem man log (i/V^2) über $10^4/V$ aufträgt (Fowler-Nordheim-Diagramm): Der linearen Darstellung entnimmt man den Achsenabschnitt (präexponentieller Faktor) log B bei $10^4/V = 0$ und den Anstieg m

$$m = - 2.97 \cdot 10^3 \frac{\varphi^{3/2}}{\beta} s(y). \quad (12)$$

$s(y) = f(y) - \frac{1}{2} y \frac{df(y)}{dy}$ ist tabelliert[18], die Funktion hängt i.a. nur schwach von y ab. Aus Gleichung 10 kann β bei bekanntem φ und damit F nach

$$F = \beta V \quad (13)$$

bestimmt werden (β ist ein reiner Geometriefaktor). Oder aber man bestimmt m bei unbekannter (m) und bekannter (m_0) Austrittsarbeit (φ bzw. φ_0) und erhält

$$\varphi = \varphi_0 \left(\frac{m}{m_0} \frac{\beta}{\beta_0} \frac{s_0(y)}{s(y)}\right)^{2/3} \quad (14)$$

(Die φ-Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors ist dabei vernachlässigbar). Zur Auswertung werden β und $s(y)$ meist als konstant angenommen. Dies ist jedoch nicht immer der Fall: So ändert sich z.B. β, wenn Kristallite zu lokaler Feldstärkeüberhöhung Anlaß geben, dies wird jedoch i.a. im Feldelektronenbild zu erkennen sein. Sogar $s(y)$, das ohne Adsorption sich nur sehr wenig ändert, kann als Bildkraftintegral bei adsorptionsbedingter Veränderung der Potentialbarriere größere Variation zeigen[18]. In diesem Fall würden φ-Messungen nach Feldemissions- und anderen Methoden zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Nach dem Anstieg kann sich im Fowler-Nordheim-Diagramm der Achsenabschnitt ändern. Eine Veränderung dieses präexponentiellen Faktors kann bewirkt werden: a) Durch Veränderung der emittierenden Fläche A durch geometrische Veränderungen der Spitzenoberfläche oder Umverteilung von Feldemissionsströmen auf einzelne Kristallflächen. b) Durch polarisierbare Anteile im Adsorbat, die einen additiven Zusatzterm $4\pi N\alpha F$ zur Austrittsarbeit ergeben. Entwickelt man nach dem Zusatzterm und bricht nach dem linearen Glied ab, so hebt sich die Feldstärke heraus und der Beitrag kann dem präexponentiellen Faktor zugeordnet werden[16,18]. c) Durch adsorptionsbedingte Veränderungen in der Potentialbarriere, die auf $t(y)$ und $s(y)$ wirken[18]. - Frühere Bestimmungen vor Austrittsarbeiten benutzten häufig die bloße Messung der Stromstärke bei konstanter Emissionsspannung oder der zur Erzielung eines bestimmten Stromstärkewertes benötigten Emissionsspannung: Dies ist jedoch nur bei vernachlässigbarer Veränderung des präexponentiellen Faktors und des β-Wertes möglich.

Die Fowler-Nordheim-Gleichung wurde nur für die saubere Oberfläche hergeleitet. Hier hat die Bildkraft auf Veränderungen von Höhe und Breite der

Potentialbarriere im praktisch vorkommenden Bereich nur geringen Einfluß. Eine Adsorption kann nun die Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Potentialbarriere vor der Oberfläche stark verändern (der Potentialwall weist ein "Fenster" auf[20]). In Anpassung an das Fowler-Nordheim-Modell kann dies einer großen Veränderung der Bildkraftvariablen t(y) und f(y) zugeschrieben werden[18]. Insbesondere das System Stickstoff auf Wolfram zeigt starke Änderungen des präexponentiellen Faktors während der Adsorption[18], was, bedingt durch t(y), auf starke Änderungen der Potentialbarriere hinweist: Die Anwendung des Fowler-Nordheim-Modells zur Austrittsarbeitsbestimmung wird dadurch infolge möglicher unbekannter Wirkungen auf f(y) bzw. s(y) problematisch. Bei nicht zu starker Veränderung des präexponentiellen Faktors durch Adsorption dürfte die Fowler-Nordheim-Gleichung jedoch auch an Oberflächen mit Adsorption für Austrittsarbeitsbestimmungen anwendbar sein.

2.32 Das Feldelektronenmikroskop

Im Feldelektronenmikroskop (FEM) nach E.W. Müller[21,17] wird von der Feldemission praktisch Gebrauch gemacht: Eine sehr feine Spitze (Krümmungsradius ca. 1000 Å) ist gegenüber einem Leuchtschirm in einigen cm Abstand angeordnet (Abb. 2). Sie dient zur Erzeugung hoher Felder (10^7 - 10^8 V/cm) durch nicht allzu hohe Spannungen und zur Abbildung ihrer eigenen Oberfläche. Beim Anlegen einer negativen Hochspannung verlassen Elektronen durch Feldemission die Spitzenoberfläche, wobei sie wegen der starken Inhomogenität des Feldes nur dicht vor der Spitze beschleunigt werden und auf nahezu gradlinigen Bahnen den Leuchtschirm erreichen. Dort erzeugen sie infolge variierender Emissionsintensitäten der Spitzen-

oberfläche ein Bild derselben in 10^5 bis 10^6 facher Vergrößerung. Für Strukturen dieses Bildes sind überwiegend die unterschiedlichen Austrittsarbeiten verschiedener Einkristallflächen der Spitze verantwortlich.

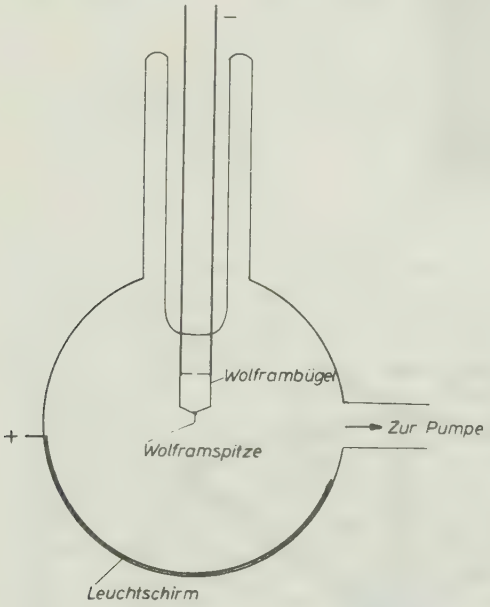

Abb. 2 - Feldelektronenmikroskop nach E.W. Müller

Die Flächen können aus dem Bild über Symmetrie- und Winkelbeziehungen klassifiziert werden (siehe Abb. 3). Elektronen, die von einer bestimmten Einkristallfläche stammen, können durch ein Leuchtschirmloch ausgeblendet und in einem Faradaykäfig aufgefangen werden ("probe hole" Technik[22,18]). Messungen an verschiedenen Einkristallflächen können durch Bewegung von Spitze oder Leuchtschirm oder durch magnetische Ablenkung der Elektronen leicht durchgeführt werden.

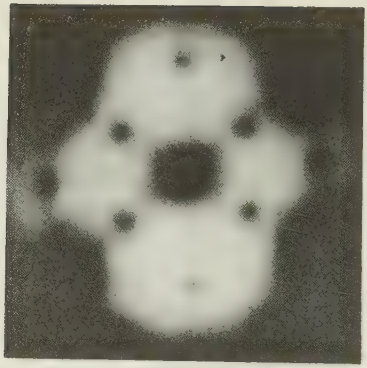

Abb. 3a - FEM-Bild einer sauberen Wolframspitze

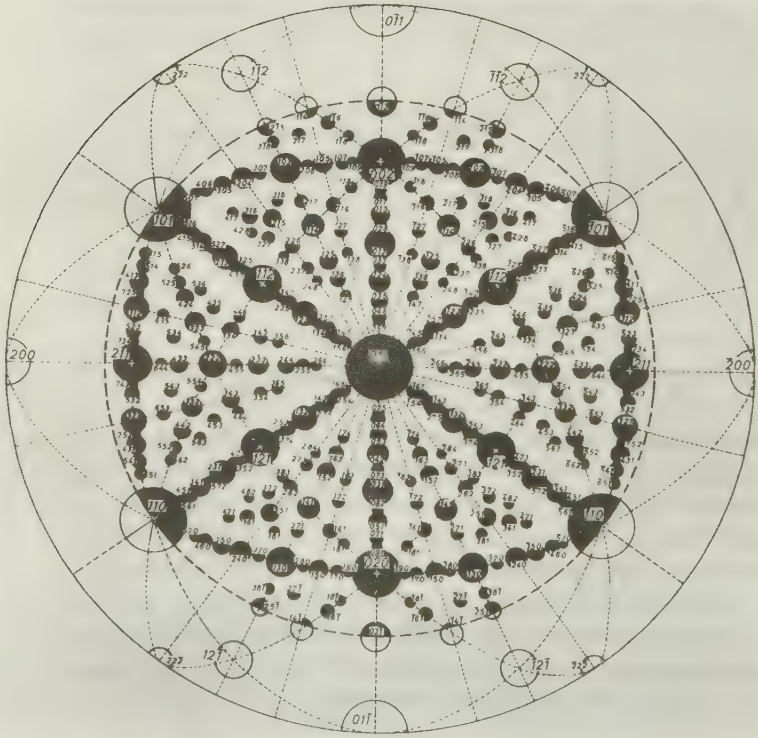

Abb. 3b - Flächenindizierung zu 3a: stereografische Projektion eines kubisch-raumzentrierten Kugelkristalls. Millerindizes hier stets mit gerader Quersumme, d.h. 200 statt 100, 222 statt 111. (Nach M. Drechsler, unveröff).

Infolge der starken Abhängigkeit des Elektronenstroms von der Austrittsarbeit (siehe Gleichung 11) wird auch geringe Adsorption durch ihre Austrittsarbeitsänderung im Feldelektronenmikroskop erfaßt. Rückschlüsse auf Bedeckungsgrade werden erhalten, sofern $\Delta\varphi(\Theta)$ bekannt ist. Θ muß dabei nach anderen Methoden bestimmt werden. Prinzipiell sollen hier die Bedeckungsgrade über Austrittsarbeitsänderungen erhalten werden, wobei in der Literatur angegebene $\Delta\varphi$-Θ-Beziehungen benutzt werden sollen.

Die Spitzenoberfläche ist im Verhältnis zum Spitzenschaft um einen Faktor 10^5 kleiner, und die Feldstärke am Schaft kann gegenüber der an der Spitze vernachlässigt werden. Daher liefert das Feldelektronenmikroskop auch eine ideale Kombination System - Teilchenreservoir[13,2,3], wobei nur das System (die Spitze) unterschiedlichen (Feld-) Energien ausgesetzt wird.

3 Das System Sauerstoff auf Wolfram. Bisherige Ergebnisse

3.1 Meßmethoden. Allgemeine Charakterisierung

Insbesondere in den letzten zehn Jahren wurden zahlreiche Messungen am System Sauerstoff auf Wolfram durchgeführt. Die bis zum Jahre 1970/71 erhaltenen Ergebnisse sind dargestellt in Übersichtsartikeln von Musket[23], Geus[24], Hayward[25], sowie Madey und Yates[26].

Mit verschiedenen Methoden konnten Adsorptionsenergien (Kalorimetrie), Aktivierungsenergien für Desorption und Diffusion (Zeit- und Temperaturabhängigkeit von Desorptions. bzw. Diffusionsraten) und Austrittsarbeitsänderungen (Kontaktpotentialänderungen sowie Glüh-, Foto- und Feldemission) erhalten werden. Adsorbierte Mengen und Haftwahrscheinlichkeiten wurden aus Druckänderungen bei der Ad- und der Desorption bestimmt. Die Art der

adsorbierten Spezies (Atome oder Moleküle) ergab sich aus der Desorptionsordnung. Verschiedene Adsorptionszustände wurden durch Energiemessungen sowie durch Messungen der Wirkungsquerschnitte für Elektronenstoßdesorption erkannt. Die Diffusion von Adsorbaten konnte im Felelektronenmikroskop direkt beobachtet werden. Ordnungsstrukturen und zugeordnete Bedeckungsgrade wurden mittels LEED-Messungen bestimmt. Umlagerungen von Wolframatomen als Vorstufe der Oxidation konnten als Irreversibilitäten bei der Adsorption nachgewiesen werden; ebenso sind hierfür LEED-Messungen (die Temperaturabhängigkeit von LEED-Intensitäten scheint sich bei Umlagerungen zu ändern), Austrittsarbeitsmessungen (Dipole werden verändert) und Leitfähigkeitsmessungen (Entmetallisierung) geeignet. Oxidbildung und -desorption wurden durch massenspektrometrische Messungen untersucht. Schlüsse auf Korrosionszentren konnten durch Beobachtung von Feldionenbildern gezogen werden.- Im folgenden sollen die erhaltenen Ergebnisse besprochen werden: Wie bei den meisten Gasen erfolgt auch bei Sauerstoff auf Wolfram Adsorption unter Dissoziation des Sauerstoffmoleküls. Das System zeichnet sich durch eine besonders hohe Adsorptionsenergie aus, die für geringe Bedeckungen 190 - 200 kcal/mol[a]) beträgt[27,28] (ein älterer Wert von 140 kcal/mol[29] dürfte infolge von O_2-Transportverzögerung zu tief liegen[24]. Diese wiederum bedingt hohe Temperaturen zur vollständigen Desorption, gefunden wurden Werte über 2100° K[30,31]. Weiterhin können hohe Austrittsarbeitsänderungen erwartet werden, die experimentellen Ergebnisse erstrecken sich in Bereiche bis um 2 eV[32,33,34]. Doch bei hoher Adsorptionsenergie können auch Wolfram-Wolfram-Bindungen aufgebrochen werden; hierbei entstehen möglicherweise verschiedene W_xO_y-Verbindungen, deren Bindung an die Unterlage für jedes Oxid verschiedene

[a]) *1 kcal/mol = 0.0434 eV = $6.95 \cdot 10^{-14}$ erg = $6.95 \cdot 10^{-21}$ J*

Zustände aufweisen kann. Weiterhin werden dabei als erster Schritt Wolframatome umgelagert ("Rearrangement"), wobei neue Adsorptionsplätze entstehen können. Dies alles macht das System sehr komplex.

Die Größe von Adsorptionsenergie q_{ads} und Dissoziationsenergie D läßt die Desorption von Sauerstoffatomen erwarten, da die Aktivierungsenergie für atomare Desorption q_{des} (aus $2\, q_{des} = D + q_{ads}$ ergibt sich ca. 150 - 160 kcal/g.atom) kleiner ist als die für molekulare Desorption (für nichtaktivierte Adsorption gleich q_{ads}, für aktivierte sogar noch höher). Diese Sauerstoffatome können an den Gefäßwandungen reagieren, so daß einfache Druckbestimmungen[35,36] bei Flash-Desorptionsmessungen verfälscht werden. Direkte massenspektrometrische Messungen der Desorptionsprodukte vor möglichen Stößen gegen die Wandungen ergaben auch tatsächlich die Abwesenheit von molekularem Sauerstoff bei den primären Desorptionsprodukten[32,37,38,39] sowie Aktivierungsenergien zur Desorption von 92-162 kcal/mol (nach einer Literaturübersicht[40]). Bei Berücksichtigung nur atomarer Desorption ergibt sich 130-160 kcal/mol: die Differenz des häufigsten Wertes von 135 kcal/mol[40] zum erwarteten wird Entropie-[25] bzw. Diffusionseffekten[24] zugeschrieben). Eine Desorption von Oxiden ist allerdings ebenfalls möglich, dies ist jedoch, zumindest bei kleiner Bedeckung energetisch weit ungünstiger[41]. Eine Desorptionskinetik erster Ordnung[32] weist auf atomare Adsorption des Sauerstoffs.

3.2 Adsorptionsenergien und Diffusion

Von besonderem Interesse ist die Abhängigkeit von Adsorptionsenergie und Diffusion von der Bedeckung und der Einkristallfläche. Trotz des möglicherweise komplizierten Aufbaus der Adsorbatschicht ergeben sich hier

einfache Beziehungen:

Kalorimetrische Messungen bei 300°K ergaben, daß die Adsorptionsenergie über weite Bereiche der Bedeckung (bis ca. $10 \cdot 10^{14}$ Atome/cm^2, d.h. $\theta \simeq 1$) bedeckungsunabhängig ist[27,28,29]. Ein erster Hinweis hierauf ist die Genauigkeit, mit der die Desorptionsrate einer Kinetik erster Ordnung folgt[32] sowie die Bedeckungsunabhängigkeit der Lage der Desorptionspeaks[31]. Wenn die Adsorptionsenergie für polykristalline Oberflächen konstant bleibt, müssen auch auf genügend ausgebildeten Einkristallflächen die Adsorptionsenergien bedeckungsunabhängig sein: eine Herausmittelung von Bedeckungseffekten auf verschiedenen Flächen ist wegen der i.a. fallenden Adsorptionsenergie bei zunehmender Bedeckung unwahrscheinlich. Überdies zeigen Messungen der Desorptionsenergie an Einkristallflächen[40] ebenfalls eine Bedeckungsunabhängigkeit auf den Flächen (100), (112) und (111), Ergebnisse auf der (110)-Fläche über leicht fallende Energie erscheinen weniger zuverlässig[40]. - Es ist jedoch zu beachten, daß Messungen der Adsorptionsenergie bei Temperaturen, bei denen noch keine Diffusion möglich ist, häufig zur Vortäuschung einer konstanten Energie führen können, da jede Gasdosis etwa den gleichen Oberflächenbruchteil voll absättigt[25]. Da Sauerstoff erst bei 500°K beweglich ist (siehe unten), können also Messungen bei 300°K[27,28,29] konstante Energien nur vortäuschen; dieses Argument trifft bei Messungen um 2000°K[40] nicht zu.

Außerdem scheint mit Ausnahme der (110)-Fläche sogar eine Flächenunabhängigkeit der Ad- bzw. Desorptionsenergie zu bestehen[40], lediglich die (112)-Fläche besitzt eine leicht höhere Desorptionsenergie (138 gegenüber 134 kcal/mol[40]). Evt. doch vorhandene Unterschiede, die

sich durch die hohe Beweglichkeit des Sauerstoffs herausmitteln, würden auf jeder Fläche stark unterschiedliche Bedeckungen ergeben, was jedoch nicht zutrifft[25]. Indirekte Schlüsse auf die Flächenunabhängigkeit lassen auch die annähernd gleichen Desorptionstemperaturen[30] sowie die ähnlichen Austrittsarbeitsänderungen[42,43,34] zu.

Für die Diffusion wurden in Feldemissionsmessungen im wesentlichen zwei Typen gefunden[44,42]: Einmal eine Diffusion bei höheren Bedeckungen, wobei physisorbierter Sauerstoff mit minimaler Aktivierungsenergie (0.9 kcal/mol) auf einer bereits adsorbierten Schicht diffundiert, zum andern eine Diffusion innerhalb der ersten Monolage, wobei je nach Bedeckung zwei Untertypen auftreten. Letztere benötigen Aktivierungsenergien von 30 bzw. 25 kcal/mol: dies entspricht Diffusionstemperaturen von ca. 500°K[44,42]. Mit Ausnahme der (110)-Fläche, auf der Diffusion bereits bei 400°K möglich ist[42], sind Aktivierungsenergie und Diffusionstemperatur nahezu flächenunabhängig, wenn auch leicht richtungsabhängig[44]. Vergleicht man die Werte mit den Aktivierungsenergien für Desorption und den Desorptionstemperaturen, so erscheint für nicht zu hohe Bedeckungen bei Sauerstoff-Diffusionstemperatur Desorption stets vernachlässigbar.

Infolge der annähernden Flächenunabhängigkeit von Adsorption und Diffusion erscheint es sinnvoll, auch Messungen an polykristallinem Wolfram zu betrachten. Diese können bereits erste Aufschlüsse über Bindungsverhältnisse, insbesondere Rearrangement, geben, wie sie auch an Einkristallflächen vorliegen.

3.3 Adsorption an polykristallinem Wolfram. Rearrangement

Es wurde gefunden, daß Sauerstoff bis zu Bedeckungen um $10 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm^2 ohne merkbare Aktivierungsenergie

bereits bei 27°K adsorbiert wird[44]. Erst zwischen 200 - 300 und 800°K findet weitere Sauerstoffadsorption aktiviert und irreversibel statt[44,45,46,28,24]. Letzteres deutet auf mögliche Oxidbildung und die Erzeugung neuer Adsorptionsplätze durch Rearrangement hin. Die Frage, ob und gegebenenfalls in welcher Menge eine bei 300°K gesättigte Schicht bereits Oxide enthält, ist ungelöst[39,31,47,48]. Desorption bei höheren Bedeckungen ergibt zwar eine Vielfalt von Oxiden[31,32,39,49], die aber auch erst während des Desorptionsvorgangs entstanden sein können.

Das Desorptionsspektrum von adsorbiertem Sauerstoff zeigt im wesentlichen vier Adsorptionszustände[31,5o,51], wobei unterschiedliche Mischungen von Oxiden auftreten und nur der festest gebundene Zustand aus reinem atomaren Sauerstoff besteht. Das Desorptionsspektrum ist vollkommen oxidfrei, falls nur wenig Sauerstoff adsorbiert ist[31,32,39]. In Bezug auf die entsprechenden Dosiswerte wird über widersprüchliche Ergebnisse berichtet: Die Sauerstoffdosis muß kleiner als 2 L[31)a]) bzw. die Austrittsarbeitsänderung kleiner als 0.8 eV, entsprechend $12 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm^2, [32] sein. Bis 5 L (entsprechend $12.4 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm^2) bleibt das hauptsächliche Desorptionsprodukt weiterhin atomarer Sauerstoff[31]. Von diesem Punkt an, der etwa $\Theta = 1$ entspricht, bleibt auch bei höheren Bedeckungen die Menge des desorbierten Sauerstoffs konstant[31,32]. Hier wird auch eine Stufe in der Austrittsarbeitsänderung[32] und in der Haftwahrscheinlichkeit[51] gefunden; weiterhin fällt die Adsorptionsenergie ab[27,28,29]. Es dürfte sich bis zu diesem Punkt um "normale" Chemisorption ohne Rearrangement handeln. Unterhalb dieser Bedeckung wurde keine Aufspaltung in verschiedene Adsorptionszustände gefunden. Es wurden zwar für die Sauerstoffdesorption in einigen Fällen zwei Zustände gefunden[35,36,49] (die Oxiddesorption dagegen weist vielerlei Zustände auf[31]), wobei aber der

[a]) *1 L = 1 Langmuir = 10^{-6} Torr sec*

locker gebundene erst gleichzeitig mit oder sogar erst nach den Oxiden auftritt. Am deutlichsten wird dies für Elektronenstoßdesorptionsmessungen: Zwei Zustände β_2 und β_1 mit unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten wurden beobachtet, wobei für Dosen kleiner als $2.5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm^2 nur β_2 adsorbiert ist[52]. Der Existenzbereich von β_1, der erst nach den ersten Oxiden auftritt und der möglicherweise aus molekularem Sauerstoff besteht[52], deutet für diesen Zustand auf einen gewissen Zusammenhang mit der Oxidation hin, evt. als Adsorption an Oxidclustern[53].

Feldelektronenmessungen zeigten zu Beginn eine unaktivierte Adsorption ($\Delta\varphi = 1.6$ eV) und bei Temperaturen über 300°K zusätzlich eine aktivierte Adsorption (bis zu $\Delta\varphi = 1.9$ eV) sowie weitere Adsorption unter Emissionstromabnahme ohne Austrittsarbeitsänderung. Heizen schon geringer Sauerstoffmengen über 700°K[44] bzw. 1000°K[30] ergibt einen Austrittsarbeitsabfall, der durch zusätzliche Sauerstoffaufnahme bei tiefen Temperaturen nicht wieder rückgängig zu machen ist, also keine Desorption sein kann. Bei 1700°K wurden Austrittsarbeiten unter der der sauberen Oberfläche gefunden[30,44]. Beides kann einem Rearrangement von Wolframatomen zugeschrieben werden. Eine Zuordnung von Feldelektronenbildern zu den vier Desorptionsstufen wurde versucht[50]. Bei Dosen von 2 L wurde hier lediglich eine Austrittsarbeitserhöhung von 0.2 eV gefunden[50], was angesichts einer annähernd linearen Beziehung zwischen Dosis und $\Delta\varphi$[32] zu klein erscheint. Nun macht allerdings die Umrechnung von Sauerstoffdosiswerten in Bedeckungsgrade große Schwierigkeiten, da für die Haftwahrscheinlichkeiten sowohl für $\theta = 0$ als auch für höhere θ-Werte sehr unterschiedliche Werte gefunden wurden (für $\theta = 0$ z.B. zwischen 0.1 und 1[23]). Feldionenmessungen zeigen, daß ein feldinduziertes Rearrangement bis zu Feldionen-Abbildungs-Feldern unterhalb von 1000°K ebenfalls nicht anzunehmen ist, da die Bewegung von Wolframatomen von adsorbiertem Sauerstoff gehemmt wird[54,55].

3.4 Adsorption an Einkristallflächen

Auf Grund unterschiedlicher Atomanordnungen[56] zeigt jede Einkristallfläche charakteristische Eigenschaften. An der Oberfläche liegen all diejenigen W-Atome, denen mindestens ein erst- oder zweitnächster Nachbar fehlt. Je nach der Umgebung eines W-Atoms der idealen sauberen Fläche entstehen unterschiedliche Bindungsverhältnisse. So bilden alle W-Atome einer Einkristallfläche mit gleicher Umgebung eine Netzebene der Fläche: Höher indizierte "offenere" Flächen weisen an der Oberfläche mehr Netzebenen auf als die niedrig indizierten. So weisen im kubisch-raumzentrierten Gitter des Wolframs z.B. die Flächen (110), (112) und (123) Reihen dichtestgepackter W-Atome längs der Oberfläche auf: die (110)-Fläche in zwei Richtungen, die (112)-Fläche in zwei Netzebenen und die (123)-Fläche in drei Netzebenen. Ihre Atomdichten in jeder Netzebene betragen 14.1, 8.16 bzw. $5.35 \cdot 10^{14}$ Atome/cm^2. Die einfachste Fläche mit Vierersymmetrie ist die Würfelfläche (100) mit $10 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm^2. Dreiersymmetrie in drei Netzebenen zeigt die (111)-Fläche mit einer Atomdichte von $5.76 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm^2. Für Adsorption, sofern sie nicht aus direkter Bindung an das am weitesten hervorragende W-Atom besteht, kommen Muldenplätze zwischen den W-Atomen in Frage: diese besitzen bei jeder Fläche ähnliche Atomkonfigurationen wie auf (100) und (110). Bedeckung $\Theta = 1$ soll erreicht sein, wenn jedem W-Atom einer Netzebene ein adsorbiertes Teilschen zugeordnet werden kann.

Aus der Geometrie ist zu erwarten, daß bei locker gepackten Flächen am ehesten Adsorption unterhalb der Oberfläche, z.B. an tiefer gelegenen Netzebenen, ohne Veränderung der W-Atomanordnung möglich ist. Diese Fläche sollten auch am leichtesten Rearrangement und Korrosion zeigen, wobei die koordinative Sättigung von W-Atomen wie auch die Geo-.

metrie möglicher Adsorptionsplätze eine große Rolle spielt[57]. So zeigen z. B. (111)- und (114)-Flächen besonders leicht Korrosionserscheinungen, wie Felddionendesorption beweist[57].

Ausführliche Messungen von Austrittsarbeitsänderungen und Rearrangement wurden an den Flächen (110), (112), (100) und (111) durchgeführt:

(110): Die Sättigungswerte der Austrittsarbeitsänderung sind weitgestreut: 0.6 eV[42], 0.7 eV[58], 0.8 eV[59], 0.9 eV[60,61], 1.0 eV[30], 1.1 eV[43,62] und 1.2 eV[63]. Austrittsarbeitsänderungen als Funktion der Bedeckung verlaufen nicht linear (nur in einem Fall wurde Linearität bis 4 L, entsprechend $\theta = 0.4$, gefunden[64]): Sowohl monotone Abhängigkeit[42,58] als auch ein Minimum von $\Delta\varphi$ bei -0.1 eV bei kleiner Bedeckung[61,65] wurden gefunden. Doch auch relative Maxima bei 0.8 eV[43] oder 0.4 eV[62] sind erhalten worden. LEED-Messungen zeigen eine p(2x1)-Überstruktur, entsprechend $\theta = 0.5$. Diese ist maximal bei 1.6 L[66], 6 L[58] oder 8.6 L[64]; $\theta = 0.5$ entspricht einer Austrittsarbeit von 0.2 eV[65], 0.25 eV[67] oder 0.65 eV[58]. Zuweilen wurde der Adsorptionsschicht ein Inselwachstum zugeschrieben[58]. Weitere LEED-Strukturen[66] sowie der Beginn der Oxiddesorption[65] treten bei $\theta > 0.5$ auf. Die Haftwahrscheinlichkeiten für $\theta = 0$ sind relativ klein: 0.1[61], 0.22[58] oder 0.23[64]. Eine bei 78°K gesättigte Schicht zeigt bei der thermischen Desorption ein $\Delta\varphi$-Maximum (von 1.0 eV auf 1.8 eV) bei 600 - 1000°K[30], was der Desorption eines elektropositiven Zustands[30] oder einer starken Umlagerung der Sauerstoffschicht[24] zugeschrieben wird.

(112): $\Delta\varphi$-Werte für Sättigung liegen zwischen 1.1 und 1.4 eV[58,68,30,42], z. T. darüber: 1.7 eV[62]. Bis $\Delta\varphi = 0.75 - 0.8$ eV ist $\Delta\varphi$ proportional zu θ[58,69] bzw. proportional zur Sauerstoffdosis[42], aber auch ein relatives Maximum bei $\Delta\varphi = 0.6$ eV wurde gefunden[62].

LEED-Messungen ergeben eine p(2x1)-Überstruktur, die maximal ist bei $\theta = 0.5$[58,70,69,71]. Dies entspricht einer Dosis von ca. 1 L[58,69] und einer Austrittsarbeitsänderung von 0.75 - 0.8 eV[58,70,69]. Die Haftwahrscheinlichkeit fällt zwischen $\theta = 0$ und $\theta = 0.5$ von 0.8 auf 0.4[71] oder bleibt bis $\theta = 0.35$ konstant gleich 0.8[58]. Konstante Haftwahrscheinlichkeiten und frühes p(2x1)-Auftreten wird einem Inselwachstum zugeschrieben[58,70]. Höhere Bedeckungen ergeben (1x2)-Strukturen[71] und starke Depolarisationserscheinungen[70]. Oberhalb 1300°K treten (1x3), (1x4) usw.-Strukturen auf, und es bilden sich (110)-Facetten; p(2x1) wird bei 2050°K und die saubere unfacettierte Fläche bei 2100°K erhalten[71]. In Analogie zur (110)-Fläche zeigt eine bei 78°K gesättigte Fläche beim Heizen auf 600 - 800°K einen $\Delta\varphi$-Anstieg von 1.3 auf 1.8 eV[42] bzw. 2.3 eV[30].

(100): Sättigungs-$\Delta\varphi$-Werte liegen zwischen 1.2 und 1.6 eV[42,65,63,30,59,61,72], doch auch Werte von 0.94 eV[73] und 2.4 eV[34] wurden gefunden. Bis $\Delta\varphi = 0.6$ eV ist $\Delta\varphi$ proportional zu θ[65,74] bzw. proportional zur Sauerstoffdosis[75,76,77] (Abweichungen nur in einem Fall[42]), entsprechende Dosiswerte liegen bei 0.5 L[76] oder 1.5 L[75]. Geringe Bedeckungen lassen Oberfläche und Desorptionsspektrum oxidfrei[65,78,79], und zwar bis zu 0.6 eV oder $9 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm^2 (=1 Monolage)[65] bei Dosiswerten um 1 L[79]. Messungen von absoluten Bedeckungen in Kombination mit LEED-Messungen[74,75] sowie Haftwahrscheinlichkeitsmessungen[77] deuten allerdings darauf hin, daß $\Delta\varphi = 0.6$ eV einer halben Monol ge entspricht. Die Haftwahrscheinlichkeiten variieren stark: für $\theta = 0$ wurde gefunden 0.24[73], 0.5[74], 0.75[76] und 0.98 mit einem linearen Abfall und einer Stufe bei $\theta = 0.5$[77]. Elektronenstoßdesorption ergab zwei Zustände β_2 und β_1[77,79], wobei β_1 erst bei $8 \cdot 10^{14}$ Atomen/cm^2 bzw.

$\Delta\varphi$ = 1 eV[77] (entsprechend 10 L[79]) auftritt, also wie beim polykristallinen Wolfram erst nach den ersten Oxiden. LEED-Messungen ergaben bei $\Delta\varphi$ = 0.6 eV eine p(4x1)-Struktur, die sich beim Heizen auf mehr als 1100°K unter Austrittsarbeitserniedrigung in (2x2) und (2x1)-Strukturen verwandelt[74,75]. Dies entspricht θ = 0.5. Die (4x1)-Struktur kann nur durch Annahme eines lockeren Zusammenhalts je zweier Sauerstoffatome gedeutet werden[74,75]. Thermische[30,74] und Elektronenstoß-Desorption[80] gesättigter Schichten, die zuvor auf 1000°K geheizt wurden, ergeben eine Abnahme der Austrittsarbeit unter den Wert der sauberen Fläche (0.1 eV[74] bzw. 0.5 - 0.6 eV[30,80]). Dieser Effekt tritt bei Adsorptionstemperaturen von mehr als 700°K auch schon bei geringeren Bedeckungen (um θ = 0.5) auf[81]. Er deutet auf Eintritt von Sauerstoff ins W-Gitter vermutlich unter dessen Aufweitung hin[80]. Ein weiterer Hinweis hierauf ist die geringere Temperaturabhängigkeit der (2x1)-Struktur gegenüber der (4x1)-Struktur[74,82]. Weiterhin kann anschließend (auf neuen Plätzen) 50 % Sauerstoff zusätzlich adsorbiert werden[74,80], wodurch sich $\Delta\varphi$ auf 1.6 eV[74] oder 2.0 eV[80] erhöht.

(111): Die Austrittsarbeitsänderungen bei Sättigung betragen hier 1.3 - 1.8 eV[33,42,62,43,30,83], z. T. bis 2.1 eV[34]. Für geringe Bedeckungen (bis $\Delta\varphi \approx$ 0.8 eV) ist $\Delta\varphi$ näherungsweise der Sauerstoffdosis proportional[42,43,84]. Oberhalb einer Dosis von 2 L ($\Delta\varphi$ = 0.9 eV) unterscheidet sich die Adsorption bei 125°K ($\Delta\varphi_{max}$ = 1.6 eV) deutlich von der bei 300°K ($\Delta\varphi_{max}$ = 1.1 eV); Heizen der bei 125°K gesättigten Schicht auf 300°K ($\Delta\varphi$ = 1.5 eV) zeigt die Irreversibilität dieses Unterschiedes[84]. Ordnungsstrukturen bei LEED-Messungen treten erst oberhalb 850°K auf[85]. Sauerstoffdosen ab 5 L zeigen beim Heizen auf 800° - 1000°K (112)-Facetten[83,85], die erst bei 2000°K

wieder verschwinden[85]. Nur in einem Fall ist ein Haftwahrscheinlichkeitswert von 1 im Bereich $0 < \theta < 0.5$ angegeben, allerdings wurde hier eine (sehr unwahrscheinliche) Desorptionsenergie von 23 kcal/mol gefunden[83]. Geringe Bedeckungen (bis $\Delta\varphi = 0.7$ eV), die bei 300°K adsorbiert sind, ergeben beim Heizen auf 1000°K doppeltes $\Delta\varphi$, was als Diffusion von an inneren Netzebenen adsorbiertem Sauerstoff auf Atome der äußeren Netzebene gedeutet wird[83]. Höhere Bedeckungen ergeben Unterschiede zwischen Adsorption bei 1000°K und Heizen von 300°K-Sauerstoff auf 1000°K[83]. Thermische Desorption von bei 78°K gesättigter Sauerstoffschicht ergibt wie bei (100) bei 1700°K negative Austrittsarbeitsänderungen, und zwar hier um -0.1 eV[30]. Dies alles deutet auf Rearrangement bei höheren Bedeckungen, vermutlich schon bei 300°K.

3.5 Schlußfolgerungen für diese Arbeit

Es zeigt sich, daß die bisherigen Ergebnisse eine eindeutige Beschreibung des Systems, insbesondere auf Einkristallflächen, noch nicht zulassen. So sind die Angaben über absolute Haftwahrscheinlichkeiten sehr widersprüchlich. Von bestimmten Bedeckungen an tritt Rearrangement und Oxidbildung überall auf, die Einzelheiten sind jedoch noch recht unklar. Die Erzeugung von Facetten scheint überall dort möglich zu sein, wo Sub-Oberflächenplätze leicht zugänglich sind ((112) und (111)). Bis zu bestimmten Bedeckungen ($\theta = 0.5$ bzw. mit Ausnahme von (110) $\Delta\varphi \simeq 0.6 - 0.9$ eV) liegt weder Rearrangement vor, noch existieren mehrere Zustände, so daß hier Sauerstoff auf Wolframraum in reiner Form ausgemessen werden kann. Die Unzuverlässigkeit aller bisher bestimmten Haftwahrscheinlichkeitswerte läßt es nicht zu, daß Bedeckungsgrade aus gemessenen Sauerstoffdosiswerten bestimmt werden. Es soll deshalb auf die wenigen direkten Bestimmungen von θ zurückgegriffen werden, die i. a. auf Druckänderungen bei

der Adsorption beruhen. Sie ergaben Proportionalität zwischen $\Delta\varphi$ und θ (oder zumindest Proportionalität zwischen $\Delta\varphi$ und der Dosis bei wahrscheinlich konstanter Haftwahrscheinlichkeit) und ermöglichen ferner die Zuordnung absoluter θ-Werte zu $\Delta\varphi$-Werten. Diese konnten durch LEED-Überstrukturen bestätigt werden. - Auf diese Art lassen sich dann gemessene $\Delta\varphi$-Werte (aus Fowler-Nordheim-Diagrammen) direkt in θ-Werte umrechnen.

Ebenso bleibt mindestens bis $\theta \approx 0.5$ die Adsorptionsenergie konstant. Allerdings ergibt schon geringe Abweichung von der Konstanz einen großen Fehler: zwischen 500 und 1000°K beträgt kT nur 1 - 2 kcal/mol (der Konfigurationsterm $kT \cdot \ln \{\theta_F(1-\theta_o)/(\theta_o(1-\theta_F))\}$ wird in der gleichen Größenordnung liegen), dem eine Adsorptionsenergie von knapp 200 kcal/mol gegenübersteht. 1% Abweichung im Verlauf der Adsorptionsenergie ergibt Abweichungen von über 100% in Dipolmoment und Polarisierbarkeit! Diese Ungenauigkeit (lediglich um den Faktor 3 infolge geringerer Adsorptionsenergie vermindert) liegt aber auch den Messungen an den Alkalimetallen[2,3,6] zugrunde; dort sind infolge stärker ionogener Adsorption sehr starke Wechselwirkungen vorhanden, so daß die Adsorptionsenergie stark abfällt[3]. Es erscheint nun zweifellos günstiger, ein System mit geringer Wechselwirkung im Bereich $0 < \theta < 0.5$ auszumessen (wie hier den Sauerstoff), als das Problem der quantitativen Erfassung einer starken Wechselwirkung in Promillegenauigkeit zu lösen.

Die geringe Flächenabhängigkeit von Adsorption und Diffusion läßt vermuten, daß Sauerstoff gerade die passende Größe hat, um auf die Mikrostruktur einer Fläche, d. h. die (110)- und (100)-Plätze, zu reagieren. Im Gegensatz zu CO/W[86] werden vom Sauerstoff die unterschiedlichen Atomanordnungen auf den Flächen nicht mehr

erkannt, im Gegensatz zu H_2/W[87] ist Adsorption an verschiedenen Netzebenen nur bedingt möglich. Dies zeigt auch die Nichtexistenz unterschiedlicher Adsorptionszustände.

4 Experimentelles

4.1 Vakuumerzeugung und Druckmessung

Für Messungen an Adsorptionssystemen müssen ausreichend reine Oberflächen vorliegen sowie Möglichkeiten gegeben sein, zu untersuchende Gase in reinem Zustand auf die Oberfläche zu lassen. Geht man von Oberflächen aus, die als solche in den Untersuchungsraum gebracht werden (und nicht erst dort z. B. als verdampfter Metallfilm hergestellt werden), so unterteilt sich das Problem reiner Oberflächen in zwei Teile: einmal die Herstellung, zum andern die Erhaltung der sauberen Oberfläche. Bei Benutzung von Drähten, kleinen Scheibchen oder Feldemissionsspitzen kann bei einigen Materialien, insbesondere bei hochschmelzenden wie Wolfram oder Molybdän, eine saubere Oberfläche durch einfaches Glühen unter Vakuum erreicht werden. Die Erhaltung der sauberen Oberfläche hängt nun ab von der Reinheit des Materials und dessen Halterungen (zur Vermeidung von Diffusion von Verunreinigungen auf die Oberfläche) und der Güte des Vakuums (aus dem Gasraum wird bei 10^{-6} Torr und einer Haftwahrscheinlichkeit von 1 in einer Sekunde eine Monolage Adsorbat aufgebaut).

Die Erzeugung von Vakua im 10^{-11} Torr-Bereich gehört heute zur Routine, seitdem Möglichkeiten geschaffen sind, die Abgasraten von den Wandungen zu erniedrigen und die Pumpgeschwindigkeiten zu erhöhen. Die einfachste Methode, Abgasraten (die im wesentlichen locker gebundenen Adsorbaten zuzuschreiben sind) schnell

herabzudrücken, ist das Ausheizen der Gesamtapparatur bei etwa 250°C für Metall- und ca. 400°C für Glasapparaturen unter Vakuum bei laufenden Pumpen. Vakuumbauteile, die für diese Temepraturen geeignet sind, bestehen neben Glas zumeist aus Edelstahl oder Speziallegierungen. Die Pumpen befördern entweder die Gase gegen ein Druckgefälle in den Außenraum (Drehschieber-, Diffusions-, Turbomolekularpumpen) oder aber sie ad- und absorbieren die Gase an besonders aktiven Oberflächen (Sorptions-, Ionengetter-, Sublimations- und Kryopumpen). - Zur Ausmessung des Vakuums dienen i. a. Manometer, die auf Wärmeleitung ($1 - 10^{-3}$ Torr) oder auf der Ionisation von Gasteilchen (bis 10^{-11} Torr) beruhen. Infolge ihrer Gasartabhängigkeit müssen sie mittels Eichung durch Kompressionsmanometer mit Umrechnungsfaktoren für verschiedene Gase versehen werden. Zur Messung der Gaszusammensetzung dient eine Vielzahl von Massenspektrometern.

Zur Vakuumerzeugung wurde ein Pumpstand VT-321 A von Varian benutzt. Er besteht aus zwei Sorptionspumpen als Vorvakuumpumpen, durch ein Ventil zum Rezipienten absperrbar, einer absperrbaren 110 l/s-Noble VacIon Pumpe, einer 3800 l/s-Titan-Sublimationspumpe sowie einem Edelstahlrezipienten. Der Rezipient enthält Feldemissionsspitze und Leuchtschirm, das Gaseinlaßsystem und die Druckmanometer. Durch zwei Ionisationsmanometer kann der Bereich zwischen 1 und 10^{-11} Torr erfaßt werden. Ein einfaches 90°-Sektorfeld-Massenspektrometer erlaubt Untersuchungen der Gaszusammensetzung im Massenbereich 1 - 70. Nach 10- bis 15-stündigem Ausheizen bei 250°C konnte ein Grundvakuum von $2 - 4 \cdot 10^{-11}$ Torr erreicht werden.

4.2 Gaseinlaß

Sauerstoff aus der Atmosphäre wird durch ein geheiztes Silberröhrchen in die Apparatur eingelassen: Ein Silberröhrchen (Wandstärke 0.2 mm, Außendurchmesser 1.2 mm) im Innern eines Porzellanrohrs (Innendurchmesser 5 mm) wird durch eine auf das Rohr gewickelte Heizwendel aus doppelt verdrilltem 0.6 mm - Chromeisendraht auf 600 - 700°C aufgeheizt und läßt dadurch atmosphärischen Sauerstoff in das Vakuum diffundieren. Über ein angeschweißtes Platinröhrchen ist das Silber in ein Glasrohr eingeschmolzen und über ein Dosierventil an den Rezipienten angeschlossen. Der Sauerstoff im Rezipienten enthält nach massenspektrometrischen Untersuchungen zu Beginn knapp 10% Verunreinigungen, in der Hauptsache CO. Zwar liegt Stickstoff zusammen mit CO auf dem gleichen Massenpeak 28, Stickstoff kann jedoch wegen fehlender Diffusion durch Silber ausgeschlossen werden. CO dagegen entsteht im Vakuum durch Reaktion des Sauerstoffs an heißen W-Fäden mit adsorbiertem, beim Glühen im Vakuum nicht entfernbaren Kohlenstoff[37]. Es wurden mehrere Verfahren zur Reduktion des CO-Peaks angewandt: a) Glühen der Heizfäden von Ionisationsmanometer und Massenspektrometer während 2 - 3 Stunden in knapp 10^{-7} Torr Sauerstoff (dadurch wurde gleichzeitig auch die Rezipientenwandung weitestgehend mit Sauerstoff belegt), b) Benutzung von thorierten Wolframfäden beim Ionisationsmanometer, so daß T < 1650°K und am Wolframfaden kein atomarer Sauerstoff produziert wird[37] (beim Massenspektrometer standen leider keine thorierten Heizfäden zur Verfügung), c) Ausschalten aller Druckmeßgeräte bei der Messung, d) Belegen der Oberfläche bei geringen Sauerstoffdrucken (5 - $7 \cdot 10^{-9}$ Torr) und laufender Ionengetterpumpe und e) Messen bei laufender Pumpe. Überdies dürfte der Störeffekt von

CO gering sein, da Sauerstoff CO von der Oberfläche verdrängt[45].

4.3 Herstellung des Feldelektronenmikroskops.
Temperaturmessung

Das verwendete Feldelektronenmikroskop nach E.W. Müller ist in Abb. 4 dargestellt. Es besteht aus der Feldemissionsspitze, dem zwecks Beobachtung durch ein Fenster schräggestellten Leuchtschirm mit Loch und dem Faradaykäfig zum Auffangen der Einkristallflächenströme.

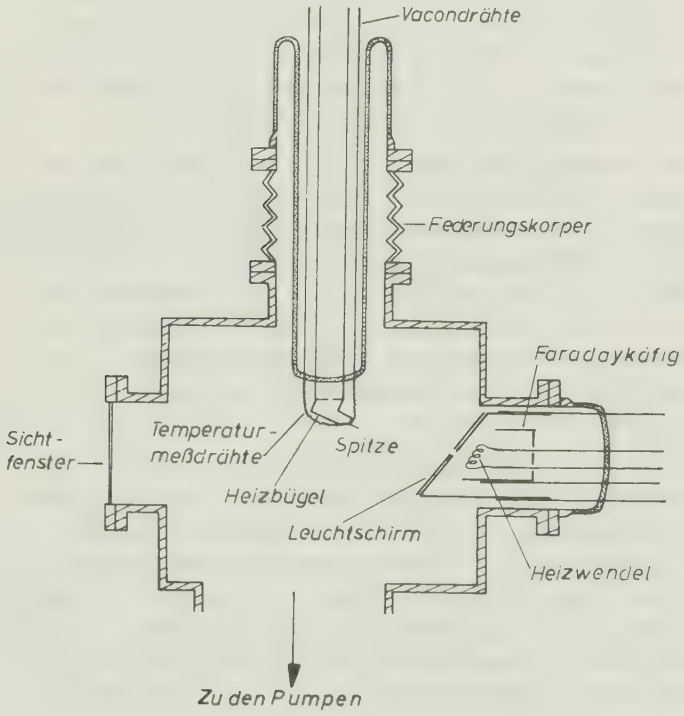

Abb. 4 - Feldelektronenmikroskop - Meßapparatur.

Die Spitze ist über einen Federungskörper an den Rezipienten angeflanscht. Durch Bewegung der Spitze kann der Strom jeder Fläche auf das Leuchtschirmloch gerichtet werden. Zur genauen Flächenausblendung und zur Vermeidung von Streuelektronen benachbarter Flächen wurde das Leuchtschirmloch so klein gewählt, daß nur eine Spitzenoberfläche von 2000 - 3000 $Å^2$ ausgeblendet wurde.

Zur Herstellung der Spitze wurde ein 0.1 mm-Wolframbügel an 1 mm-Vacondrähte angeschweißt, durch eine Bügelschlaufe ist der Spitzendraht hindurchgeführt. Die Spitze wird durch Anätzen des 0.1 mm-W-Drahtes in flüssigem $NaNO_2$ bei ca. 300°C erzeugt. Ein Kurzschlußbügel ermöglicht annäherndes Säubern der Vacondrähte durch Joulesche Wärme; er wird vor Meßbeginn durch einen Stromstoß durchgebrannt.

Der Leuchtschirm besteht aus Zn:CdS-Pulver, das auf eine mit einem Kleber (Phosphorsäure und Methanol) versehene Nickelunterlage aufgestäubt wird. Vor Einbringen von Leuchtschirmunterlage und Faradaykäfig in die Meßapparatur werden beide auf einem Hilfspumpstand bei 10^{-7} - 10^{-6} Torr mit Hilfe eines HF-Glühsenders vorentgast. Eine Glühwendel zwischen Leuchtschirm und Faradaykäfig erlaubt weiteres Entgasen bei 10^{-10} - 10^{-9} Torr vor Meßbeginn.

Die gesamte elektrische Schaltung ist in Abb. 5 dargestellt: Die Hochspannung wird mit einem umpolbaren Hochspannungsgerät der Firma Brandenburg erzeugt, sie wird gemessen mit einem elektrostatischen Voltmeter der Firma Singer Metrics Division (V_1). Gesamt- und Partialströme von Leuchtschirm (A_5) und Faradaykäfig (A_4) werden durch Picoamperemeter No. 410 der Firma Keithley gemessen. - Die Temperatur der Spitze wird über den

elektrischen Widerstand des vorderen Bügelteils bestimmt: Ein stabilisierter Gleichstrom von 100 mA (A_3) ist dem Heiz-Wechselstrom auf dem Bügel überlagert; sein Spannungsabfall wird über 0.02 mm-Potentialdrähte mit einem Millivoltmeter V_2 bestimmt. Zur besseren Konstanz des Gleichstroms ist ein 2.2 kΩ-Widerstand dem Bügelwiderstand (einige Ohm) vorgelagert. Der Gleichstrom wird vom Heizkreis durch einen 600 µF-Kondensator ferngehalten. Heiz- und Meßkreis sind durch hochspannungsisolierte Transformatoren vom Netz getrennt.

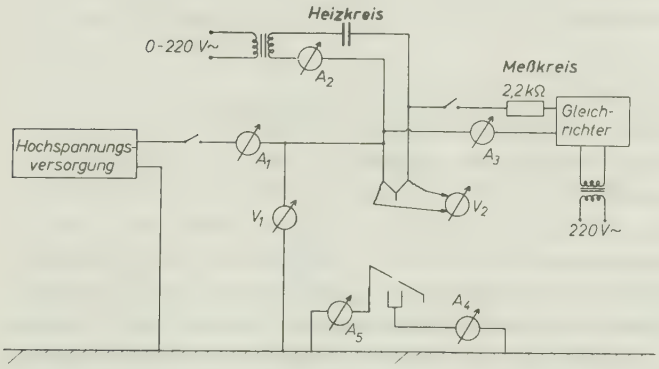

Abb. 5 - Elektrische Schaltung.

Mit Hilfe einer Eichkurve[88], die zwischen 1000 und 2000°K durch pyrometrische Messungen bestätigt werden konnte, wurden die erhaltenen Widerstände in Temperaturen umgerechnet. Es ergibt sich die über das vordere Drittel (entsprechend der Lage der Potentialdrähte) gemittelte Bügeltemperatur. Unter Berücksichtigung einer parabelförmigen Temperaturverteilung längs des Bügels (genauer ergibt sich eine Kosinusfunktion[18]) erhält man an der Spitzenbasis eine Temperatur, die um 1/27 der Differenz zwischen der Temperatur der Vacondrähte und der gemittelten Temperatur höher liegt. Weitere Korrekturen sind nicht erforderlich, da Strahlungsverluste[18,89] und Temperaturveränderungen durch den Nottinghameffekt[89] im Bereich bis zu 850°K und bei den hier verwandten Stromstärken (< $2 \cdot 10^5$ A) vernachlässigt werden können.

4.4 Aufnahme von Fowler-Nordheim-Diagrammen

Ausgemessen wurden der Gesamtstrom und die Partialströme der Flächen (112), (123), (100) und (111). Die Fläche (110) wurde wegen ihrer hohen Austrittsarbeit mit Werte-Streuungen zwischen 5 und 7 eV[18,90] sowie wegen ihrer ungeklärten $\Delta\varphi(\theta)$-Abhängigkeit (siehe Kap. 3.4) und Adsorptionsenergie nicht ausgemessen. Zusätzlich zu den in Kap. 2.4 besprochenen Flächen wurde die (123)-Fläche gewählt: Diese Fläche weist gegenüber der (112)-Fläche ähnliche Atomanordnung wie auch (nach der visuellen Beobachtung im FEM) etwa parallel verlaufende Sauerstoffbedeckung auf: die Bereiche der oxidfreien Sauerstoffadsorption dürften sich demnach auf beiden Flächen ähneln.

Die Flächen wurden stets von einer thermisch verrundeten Spitze ausgeblendet. Zwar sind die einzelnen Flächen, insbesondere (111) und (123), auf feldverdampften Spitzen weit deutlicher ausgebildet als auf der thermisch verrundeten Gleichgewichtsform, jedoch zeigen erstere bei mehr

als 500°K bereits deutliche Formänderungen[91].

Durch Aufnahme von Fowler-Nordheim-Diagrammen wurden Austrittsarbeiten nach Gleichung 12 und 14 bestimmt, benötigt werden hierzu die Austrittsarbeiten der sauberen Flächen. Eine eigene Bestimmung von Einkristall-Austrittsarbeiten nach Fowler-Nordheim-Diagrammen mit Hilfe der bekannten Austrittsarbeit der Gesamtspitze wurde nicht durchgeführt, da stets nur ein Teil des Gesamtstroms den Leuchtschirm traf und ferner der Feldstärkeabfall längs der Spitzenoberfläche nur ungefähr bekannt ist. Insofern erscheint die Benutzung einer Vielzahl von Literaturwerten zuverlässiger. Leider ist die Werte-Übereinstimmung in der Literatur nicht sonderlich gut, insbesondere bei schwach emittierenden Flächen. Als Mittelwerte neuerer Messungen (insbesondere[18,43,72,86,90,92,93]) können gelten[87]: (112): 4.70 eV, (123): 4.54 eV, (100): 4.68 eV und (111): 4.40 eV. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß sich eine Abweichung der φ_o-Werte der sauberen Flächen von diesen Werten um 10 % (gelegentlich wurden um 0.5 eV höhere Werte gefunden[90]) in gleicher Größe in den $\Delta\varphi$-Werten fortpflanzt. - Bei der Benutzung bekannter φ_o-Werte kann die Feldstärke F, die an jeder einzelnen Fläche herrscht, aus Gleichung 12 und 13 durch Fowler-Nordheim-Diagramme der sauberen Fläche bestimmt werden, ohne daß der Feldstärkeabfall längs der Spitze bekannt sein muß.

Zur Messung wurde bei einer Spitzentemperatur von 300°K Sauerstoff eingelassen, so daß ein bestimmter Sauerstoffdruck (i. a. $4 - 7 \cdot 10^{-9}$ Torr) mehrere Minuten lang auf die Spitzenoberfläche einwirkte, anschließend wurde auf Drucke im 10^{-11} Torr-Bereich abgepumpt. Die Sauerstoffdosis konnte hierbei durch Druck- und Zeitmessungen bestimmt werden, sie sollte Austrittsarbeitsänderungen bewirken, die unter 0.8 eV liegen. Zu den meisten

Messungen wurde aus Erfahrungswerten eine bestimmte Sauerstoffdosis ohne Druckmessungen bei 300°K Spitzentemperatur eingestellt. Anschließend aufgenommene Fowler-Nordheim-Diagramme bestimmen einen Zustand des Adsorbats, der (ohne Möglichkeit von Diffusion) noch kein thermodynamisches Gleichgewicht aufweist. Gleichgewicht wird erst durch Diffusion bei mehr als 500°K erreicht, die genauen Bedingungen hierfür werden im nächsten Kapitel untersucht. Einfrieren der Bedeckung bei 300°K ermöglicht nun die Aufnahme von Fowler-Nordheim-Diagrammen, ohne daß das erreichte Gleichgewicht durch das angewandte Feld verschoben wird. Ebenso wird verfahren bei der Aufnahme von Fowler-Nordheim-Diagrammen nach der Diffusion in Feldern verschiedener Polung. Für jede eingestellte Bedeckung werden etwa 4 - 5 verschiedene Feldstärkewerte ausgemessen, jedes Fowler-Nordheim-Diagramm besteht hierbei aus 8 - 10 Wertepaaren $(1/V, i/V^2)$.

4.5 Diffusionstemperaturen

Eine eingestellte Bedeckung muß so lange bei erhöhter Temperatur gehalten werden, bis durch Diffusion vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht erreicht ist. Dies gilt sowohl am Anfang der Messung ohne Feld wie auch bei der Bedeckungsverschiebung durch das elektrische Feld. Gleichgewicht ist dann erreicht, wenn weitere Diffusion bei gleicher Diffusionstemperatur keine Veränderung mehr ergibt. Bei nicht zu niedriger Diffusionstemperatur kann dies allein durch Verlängerung der Diffusionszeiten stets erreicht werden, es ist jedoch zu untersuchen, ob hierbei irreversible Änderungen im Adsorbat (Rearrangement, zusätzliche Adsorption oder Desorption) erhalten werden. Diese sind auszuschließen, wenn nach der Verschiebung im elektrischen Feld die Rückdiffusion ohne Feld den ursprünglichen feldfreien Gleichgewichtszustand reproduziert.

Durch Messung des Feldelektronenstromes nach Einfrieren der jeweiligen Bedeckung ergab sich, daß in jedem hier ausgemessenen Fall (Diffusion mit oder ohne Feld bei $\theta < 0.5$) bereits nach 30 sec. Diffusionszeit bei $550^{\circ}K$ ein stationärer Zustand im Strom jeder Einkristallfläche erreicht ist. Dieser Zustand scheint jedoch temperaturabhängig zu sein, zumindest, soweit es sich um Diffusion im Feld handelt: Die Veränderung des Feldelektronenstroms nach Diffusion im Feld gegenüber dem feldfreien Fall wird durch Erhöhung der Diffusionstemperatur verstärkt, und zwar zwischen $550^{\circ}K$ und $800^{\circ}K$ etwa auf den doppelten bis dreifachen Wert. Jeder dieser stationären Zustände ist ein echtes reversibles Gleichgewicht: weitere Diffusion bei der angegebenen Temperatur ändert den Strom nicht, und Rückdiffusion ohne Feld auf den Ausgangswert ist möglich. Eine Temperaturabhängigkeit der Bedeckungsverschiebung ist zwar nach Gleichung 10 unter der Voraussetzung temperaturunabhängiger Dipolmomente und Polarisierbarkeiten zu erwarten, jedoch als umgekehrter Effekt: die Wärmebewegung wirkt der Bedeckungsänderung im Feld entgegen, was zu einer geringeren Verschiebung führen sollte, sofern dies im Rahmen der Meßgenauigkeit überhaupt erfaßbar ist. Betrachtet man dagegen anstelle der Feldemissionsstromwerte die aufgenommenen FN-plots, so findet man, daß die Temperaturabhängigkeit praktisch nicht die Steigung der Geraden (Austrittsarbeiten), sondern lediglich deren Lage (präexponentieller Faktor) in geringem Maße beeinflußt. Sofern dieser Einfluß nicht so stark wird, daß er die Anwendung des FN-Modells in Frage stellt (siehe Kap. 2.31), ist er für die φ-Bestimmung und die daraus folgende θ-Bestimmung nicht von Interesse.

Oberhalb von $850^{\circ}K$ ist keine Reversibilität der Bedekkungsverschiebung mehr gegeben: länger andauernde Diffusion im Feld bei konstanter Temperatur bewirkt

weitere Stromveränderungen, und Rückdiffusion ohne Feld erreicht nicht mehr ganz den Ausgangsstrom. Hier scheint bereits Rearrangement, d. h. Adsorbat-Umlagerung unter Einbeziehung von Wolframatomen, stattzufinden, da in Anbetracht der hohen Adsorptionsenergie Desorption hier noch nicht möglich ist. Deshalb sind die Messungen auf den Diffusionstemperaturbereich zwischen 550°K und knapp 850°K beschränkt. Hier konnte stets bestätigt werden, daß a) Reversibilität vorhanden ist und b) die Abkühlung auf Temperaturen unter die, bei der Diffusion möglich ist, schnell genug ist, um meßbare Veränderungen beim Einfrieren auszuschalten. Letzteres konnte insbesondere bei negativen Feldern (negative Spitze) durch Beobachtung des Feldelektronenstromes direkt bestätigt werden. Ein schnelleres Einfrieren (z. B. durch Abkühlung und Aufnahme der Fowler-Nordheim-Diagramme bei 78°K) war demnach nicht nötig. Dies wäre sogar unvorteilhaft, da sich hierbei z. T. widersprüchliche Ergebnisse in Bezug auf die Bedeckungsverschiebung ergaben (der Grund hierfür dürfte vielleicht in zusätzlicher Fremdbedeckung liegen).

4.6 Feldstärken

Die zur Gleichgewichtsverschiebung benutzbare Feldstärke ist nach oben und unten begrenzt. Zu hohe positive Felder können irreversible Veränderungen im Adsorbat bewirken; feldinduziertes Rearrangement und die Erzeugung und Besetzung neuer Adsorptionszustände sowie Felddesorption ist hier von Bedeutung. Zu hohe negative Felder erzeugen überhöhte Elektronenemission: Durch Elektronenstoß werden Gasausbrüche aus Leuchtschirm und benachbarten Rezipiententeilen und eine anschließende zusätzliche Adsorption auf der Spitze ermöglicht; ferner besteht die Gefahr, daß die Spitze durch die Kraftwirkung des Feldes abreißt. Die Feldstärke-Grenzen werden auch hier durch Untersuchung

der Reversibilität der Feldwirkung erfaßt: Die Gleichgewichtsbedeckung ohne Feld muß durch feldfreie Diffusion wieder erreichbar sein. Dies wird durch Aufnahme von Fowler-Nordheim-Diagrammen des feldfreien Falls am Ende jeder Messung überprüft. Bei Feldstärkewerten zwischen $-6 \cdot 10^7$ V/cm und $+11 \cdot 10^7$ V/cm konnte dies zumeist bestätigt werden. Nur gelegentlich traten bei negativen Feldern Schwierigkeiten auf; diese konnten jedoch durch ausgiebiges Leuchtschirmentgasen abgebaut werden. - Weiterhin beweist die Reproduzierbarkeit der feldfreien Bedeckung das Fehlen irreversibler Veränderungen des Adsorbates durch das Heizen auf die Diffusionstemperatur oder durch zusätzliche Adsorption aus dem Restgas während der Messung an einer Bedeckung.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Sauerstoff auf Wolfram. Feldfreier Fall

In diesem Kapitel sollen die Charakteristika (Feldemissionsstrom, Austrittsarbeitsänderung, Fowler-Nordheim-präexponentieller Faktor) bei allmählich zunehmender Sauerstoffbedeckung sowie der Einfluß der Temperatur untersucht werden. Das Feld soll hier nur zur Untersuchung, nicht aber zur Verschiebung des Adsorbats benutzt werden. Um einen Überblick über die gesamte Oberfläche sowie über möglichst viele einzelne Teilbereiche zu erhalten, werden hier die Gesamtoberfläche sowie neben den Einkristallflächen (100), (111), (112) und (123) zusätzlich (013) und (114) in die Untersuchungen einbezogen.

Läßt man Sauerstoff geringen Druckes (10^{-9} Torr) auf die Spitze einwirken, so erhält man in jedem Fall (Gesamtoberfläche und jede ausgemessene Einkristallfläche) einen monotonen Abfall des Feldelektronenstroms bzw.

eine monotone Austrittsarbeitserhöhung. Hierin besteht Übereinstimmung mit früheren Messungen[32,33,34,42,43,62,94], allerdings mit einer Ausnahme: In einer Feldemissionsarbeit[95] wird für geringe Sauerstoffbedeckungen über φ-Abnahmen der Gesamtspitze um 0.5 eV berichtet. Zwar wurden früher an der (110)-Fläche bei geringen Sauerstoffbedeckungen Austrittsarbeitserniedrigungen gefunden. Um jedoch den gleichen Effekt bei der Gesamtoberfläche zu erhalten, müssen auch stärker emittierende Flächen beteiligt sein. Dies ist jedoch nie beobachtet worden, und so sind sauerstoffbedingte φ-Abnahmen der Gesamtoberfläche stark anzuzweifeln. Gründe für derartige Ergebnisse können nicht gegeben werden, da genauere Angaben fehlen. --

-- Weiterhin sind, bezugnehmend auf diese φ-Abnahmen, bestimmte Verhaltensweisen des Feldelektronenstroms im Restgas einer geringen Sauerstoffadsorption zugeschrieben worden[90]: Vor dem "normalen" Abfall des Feldelektronenstroms durch Adsorption von H_2, CO usw. aus dem Restgas wurde gelegentlich ein überlagerter Stromanstieg beobachtet, und zwar sowohl bei 78°K als auch bei 300°K Spitzentemperatur[90]. Diese Stromzunahme wurde zwar auch hier gefunden, jedoch nur bei einer Spitzentemperatur von 78°K; sie verschwindet ferner bei sehr großer Sauberkeit von Vakuum, Spitze und Leuchtschirm (so z.B. bei Verhältnissen, wo innerhalb von 20 Minuten nur 10% Stromabfall beobachtet werden). Ein Zusammenhang des Effekts mit dem Feld erscheint möglich, da dieser stets erst kurz nach dem Einschalten des Feldes auftrat. Genauere Untersuchungen werden durch z.T. mangelnde Reproduzierbarkeit verhindert. Eine Sauerstoffadsorption als Grund ist jedoch auszuschließen. Evt. ist Stickstoffadsorption, die an Wolfram auf mehreren Flächen, insbesondere bei 78°K, die Austrittsarbeit erniedrigt[92], verantwortlich zu machen.

Die Adsorption von Sauerstoff auf Wolfram weist deutliche Unterschiede bei Beweglichkeit und Unbeweglichkeit der Adatome auf. Diese Unterschiede sind unabhängig von der Adsorptionstemperatur: Ein bei 300°K adsorbiertes und anschließend auf über 550°K erwärmtes Adsorbat unterscheidet sich nicht von einem bei $T > 550^{\circ}K$ adsorbiertem; ferner besteht im großen und ganzen Unabhängigkeit von der Diffusionstemperatur ($550^{\circ}K < T < 850^{\circ}K$). Das bewegliche, also im Gleichgewicht befindliche Adsorbat weist stets eine geringere Austrittsarbeit und einen höheren Feldelektronenstrom auf als das unbewegliche Adsorbat, das bei Temperaturen von 300°K noch keine Möglichkeit hatte, Gleichgewicht zu erreichen. Da dies bei allen Flächen auftritt, kann es sich nicht nur um eine Umverteilung auf verschiedenen Einkristallflächen infolge unterschiedlicher Bindungsenergien handeln. Es muß vielmehr angenommen werden, daß es auf jeder Fläche unterschiedliche Adsorptionsplätze gibt, wobei der stabilere eine geringere Austrittsarbeitserhöhung aufweist, das Adatom also möglicherweise tiefer in die Oberfläche eingebettet ist. Bei den angewandten Diffusionstemperaturen ist eine Wanderung auf stabilere Plätze wahrscheinlicher als eine Desorption von Adatomen, die ansonsten die gleiche Wirkung hätte. Ferner läßt die geringe Bedeckung ($\theta < 0.5$) jedem Adatom die Möglichkeit, einen freien stabileren Platz zu finden.

-- Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Ergebnissen an (111) von Zingerman und Ishchuk[83], die für kleine Bedeckungen bei 1000°K gegenüber 300°K eine Verdoppelung der $\Delta\varphi$-Werte fanden. Sie erklärten dies mit einer Diffusion des Sauerstoffs an das W-Atom der äußersten Netzebene (nur Adsorption an diesem W-Atom sollten angeblich Austrittsarbeitsänderungen bewirken). Die hohe Temperatur von 1000°K läßt allerdings bereits

Rearrangementeffekte vermuten, so daß die erhöhte Austrittsarbeitsänderung evt. W-O-Komplexen zugeschrieben werden kann.

Die Zunahme der Austrittsarbeit und des präexponentiellen Faktors der Fowler-Nordheim-Gleichung bei der Adsorption von Sauerstoff auf Wolfram ist in Abb. 6 und 7 am Beispiel der (123)- und (111)-Fläche sowohl für unbewegliche 300°K-Adsorption als auch für die Gleichgewichtsbedeckung nach feldfreier Diffusion über der Sauerstoffdosis dargestellt; bei geringen Bedeckungen waren nur sehr schwer Werte zu erhalten. Qualitativ zeigen hierbei alle Flächen gleiches Verhalten. Zwischen Austrittsarbeitsänderung und Sauerstoffdosis konnte stets eine näherungsweise lineare Beziehung bestätigt werden (siehe Kap. 3.4). Der präexponentielle Faktor scheint bei geringer Bedeckung stark zuzunehmen, um dann, wenn auch mit großer Variationsbreite, näherungsweise konstant zu bleiben. In dieser Variationsbreite verschwinden auch die Abhängigkeiten des präexponentiellen Faktors von der Diffusionstemperatur (siehe Kap. 4.5). Bezüglich dieses Verhaltens des präexponentiellen Faktors stehen die Ergebnisse, evtl. mit Ausnahme der (112)-Fläche, im Widerspruch zu Feldemissionsmessungen von Engel und Gomer[42]. Diese fanden bis auf (112) überall eine anhaltende, näherungsweise lineare Zunahme des präexponentiellen Faktors, dafür aber für (100) stärkere Abweichungen von der Proportionalität zwischen $\Delta\varphi$ und der Dosis. Erklärungen für die Diskrepanzen konnten noch nicht gefunden werden. Die Zunahme des präexponentiellen Faktors durch Polarisierung der Adsorbatschicht im Feld (siehe Kap. 2.31) ist zwar zu erwarten, eine Überlagerung dieses Verhaltens durch andere Effekte wie z.B. Potentialwallverbiegungen ist jedoch möglich.

Die annähernde Konstanz des präexponentiellen Faktors bei fast allen Bedeckungen erlaubt eine eindeutige

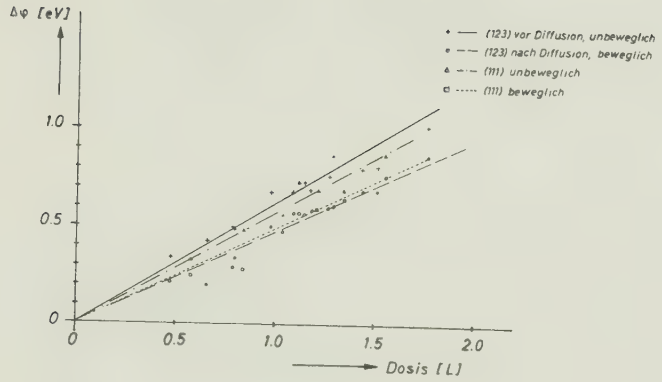

Abb. 6 - Austrittsarbeitsänderung Δφ als Funktion der Sauerstoffdosis.

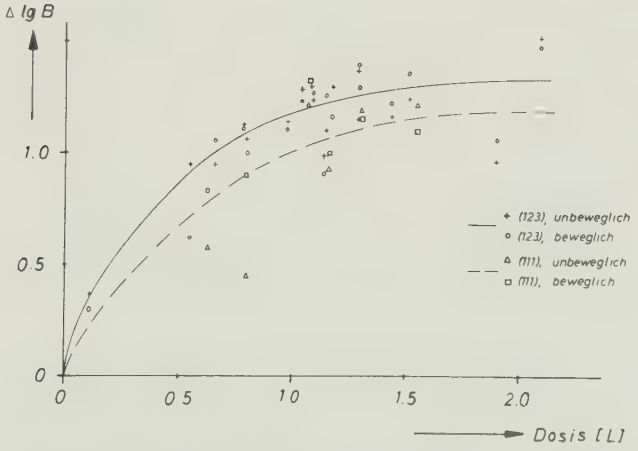

Abb. 7 - Änderung des präexponentiellen Faktors lg B der Fowler-Nordheim-Gleichung als Funktion der Sauerstoffdosis.

Beschreibung von Bedeckungsänderungen durch Austrittsarbeitsänderungen. Möglich ist allerdings, daß erst bei Diffusion im Feld nennenswerte Änderungen des präexponentiellen Faktors auftreten, weshalb auch weiterhin das Verhalten des präexponentiellen Faktors beobachtet wurde.

5.2 Wirkung des Feldes auf Sauerstoffbedeckungen

Verschiebungen von Adsorbaten durch das elektrische Feld wurden an der Gesamtoberfläche und an den Flächen (100), (111), (112) und (123) quantitativ ausgemessen. Abb. 8 zeigt am Beispiel der (111)-Fläche die Fowler-Nordheim-Diagramme, die sich nach Anwendung positiver und negativer Felder auf die Gleichgewichtsform des Adsorbats ergeben. Wie nach der experimentell gefundenen Zunahme der Austrittsarbeit durch die Sauerstoffadsorption zu erwarten, wird die Austrittsarbeit und damit die Bedeckung durch negative Felder erhöht, durch positive erniedrigt. Im Dipolmodell kann das Adsorbat als Dipol mit der negativen Seite nach außen ins Vakuum gerichtet aufgefaßt werden: verabredungsgemäß ist das Dipolmoment hier negativ. Qualitativ gilt dies für alle Flächen wie auch für die Gesamtoberfläche. In Abb. 9 sind FEM-Bilder vor und nach der Diffusion sowie ohne und mit Feld dargestellt. - Für die Gesamtoberfläche stimmt bei positivem Feld die Richtung der Verschiebung (und etwa auch die Größenordnung) mit den Ergebnissen der orientierenden Messungen von Gavrilyuk und Naumovets[1] überein, bei negativem Feld dagegen wurden dort[1] praktisch keine Verschiebungen gefunden. Andererseits sind bei diesen orientierenden Messungen Diffusionstemperaturen von 1000 - 1200°K angewandt worden: bei diesen Temperaturen sind Rearrangement und sogar beginnende Desorption von Wolframoxiden nicht ganz auszuschließen, wenn auch letztere erst bei höheren Bedeckungen bei ca. 1200° K

einsetzt. Auf jeden Fall liegen bei derart hohen Diffusionstemperaturen bereits Irreversibilitäten vor (siehe Kap. 4.5), die die Messungen verfälscht haben dürften.

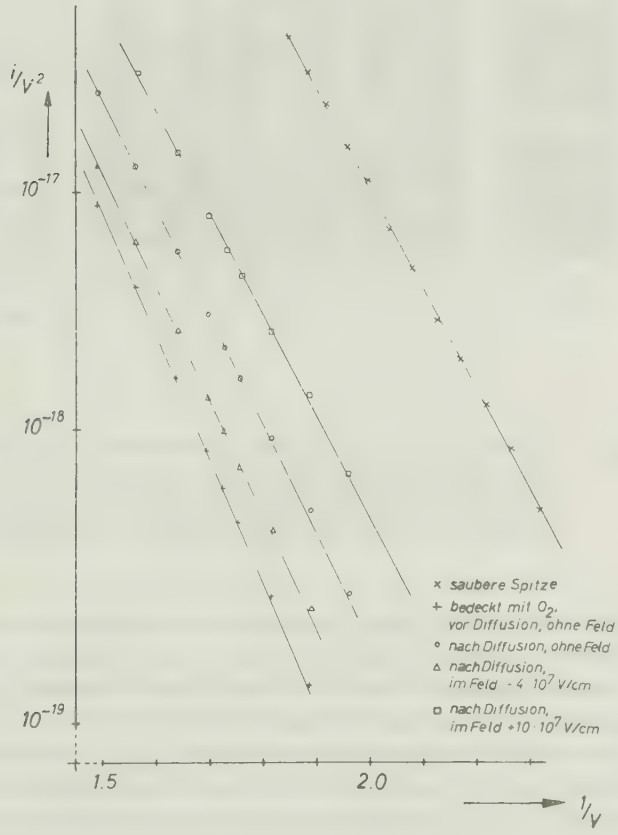

Abb. 8 - Fowler-Nordheim-Diagramme der (111)-Fläche vor Diffusion und nach Diffusion ohne Feld sowie in verschiedenen Feldern.

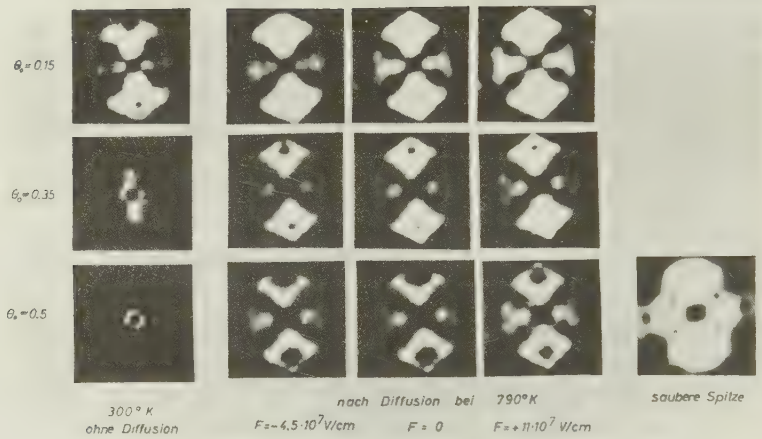

Abb. 9 - FEM-Bilder (Sauerstoff auf Wolfram) vor Diffusion und nach Diffusion ohne Feld sowie in verschiedenen Feldern. Die Aufnahmen sind sämtlich mit gleicher Belichtungszeit erhalten worden; rechts das Bild der sauberen W-Spitze zum Vergleich.

Im Gegensatz zu den Messungen der Verschiebung von Alkali- und Erdalkaliatomen liegt hier die Austrittsarbeit bei der Null-Feldstärke über der des Wolframs. Da für die Genauigkeit der Messung die absoluten Fehler der Steigungen der Fowler-Nordheim-Diagramme eine große Rolle spielen, ist der Fehler in den Austrittsarbeitsänderungen und damit in der Bedeckung hier auch größer: Die Steigungen der Fowler-Nordheim-Diagramme konnten nach großen Anstrengungen auf ± 0.8% genau bestimmt werden (das ergibt einen Fehler in den Austrittsarbeiten von ± 0.7%). Bei Austrittsarbeiten von 4.5 - 5.4 eV macht das einen Absolutfehler von ± 0.03 - 0.04 eV. Da die $\Delta\varphi$-Werte

0.1 - 0.5 eV betragen, ist jeder $\Delta\varphi$-Wert mit einem Fehler von 10 - 40 % behaftet. Demgegenüber sind die Fehler in den der Literatur entnommenen Austrittsarbeitswerten der sauberen Oberfläche und damit auch der Fehler in den Feldstärken (< 10 %) zumeist zu vernachlässigen.

In Abb. 10 sind die Austrittsarbeiten und der präexponentielle Faktor über der Verschiebungs-Feldstärke dargestellt. Deutlich ist auch hier die annähernde Konstanz des präexponentiellen Faktors während der Verschiebung zu erkennen; gelegentlich ist hier bei jeder Fläche mit Ausnahme der (100) eine leichte Verschiebung, die gegensinnig zu der der Austrittsarbeit und der Bedeckung verläuft, vorhanden: so bewirkt z. B. ein negatives Feld eine Bedeckungszunahme, aber eine, wenn auch sehr leichte Abnahme des präexponentiellen Faktors, ein positives Feld wirkt umgekehrt. Eine Deutung dieses Effekts ist wegen der vielseitigen Gründe, die Veränderungen des präexponentiellen Faktors bewirken, sehr schwierig. Verglichen mit der Austrittsarbeitsveränderung im Felde sind die Veränderungen des präexponentiellen Faktors sehr viel kleiner, so daß die wesentliche Größe hier die Austrittsarbeit bleibt.

Vereinzelt, insbesondere bei der (100)-Fläche, werden bei Verschiebungen im positiven Feld Austrittsarbeiten erhalten, die deutlich unter der der sauberen Oberfläche liegen. Speziell für die Würfelfläche sind auch schon früher[81] bei Elektronenstoßdesorption von adsorbiertem Sauerstoff ($\theta \approx 0.5$) bei Temperaturen ab $700^{\circ}K$ negative $\Delta\varphi$-Werte erhalten worden. Möglicherweise findet hierbei eine Bewegung von Sauerstoffatomen auf Plätze unterhalb der elektronischen Oberfläche statt, so daß sich die Austrittsarbeit erniedrigt. Nimmt man an, daß dies schon bei geringen Bedeckungen passiert, so erklärt dies auch die Abweichungen von der linearen Beziehung zwischen $\Delta\varphi$ und Dosis nach Engel und Gomer[42] bei (100).

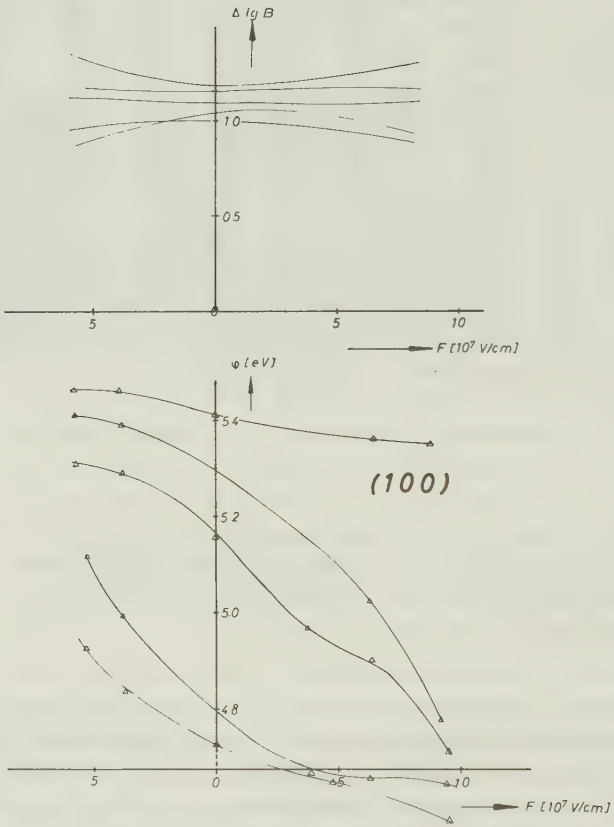

Abb. 10 - Austrittsarbeiten φ und Änderung des präexponentiellen Faktors lg B nach Diffusion im Feld ($550^{0}K < T_{diff} < 820^{0}K$) in Abhängigkeit von der Feldstärke F. Parameter ist die Austrittsarbeitsänderung ohne Feld (Bedeckung Θ_0). Fläche (100).

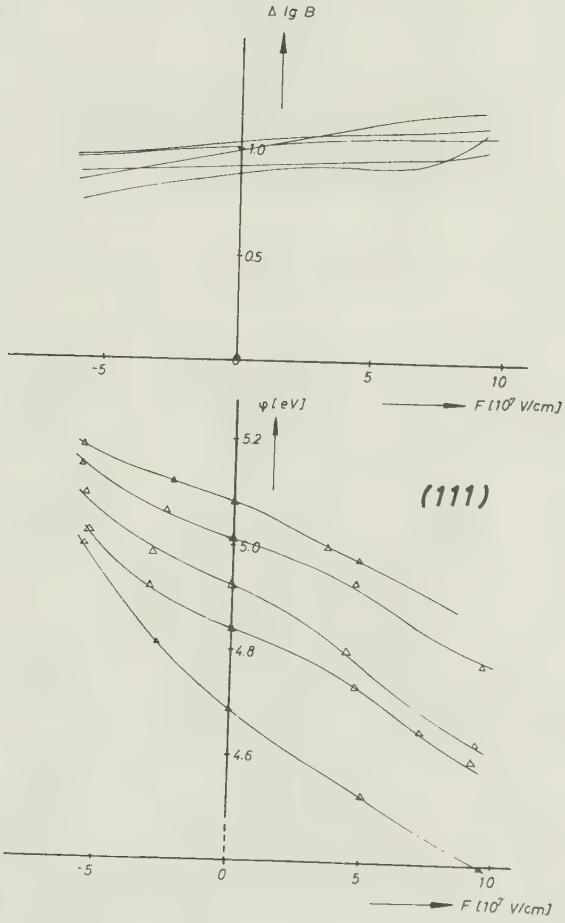

Abb. 10 - Fläche (111).

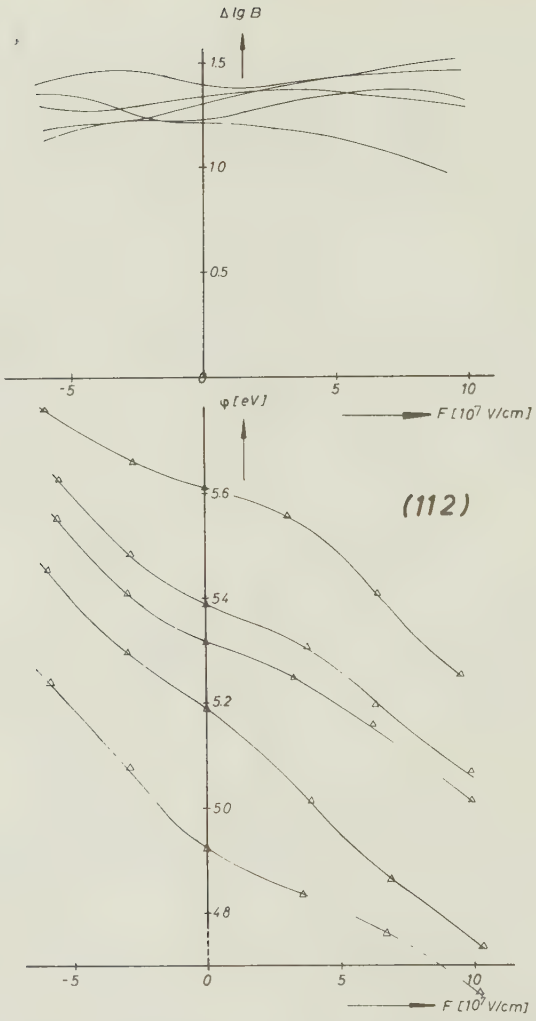

Abb. 10 - Fläche (112).

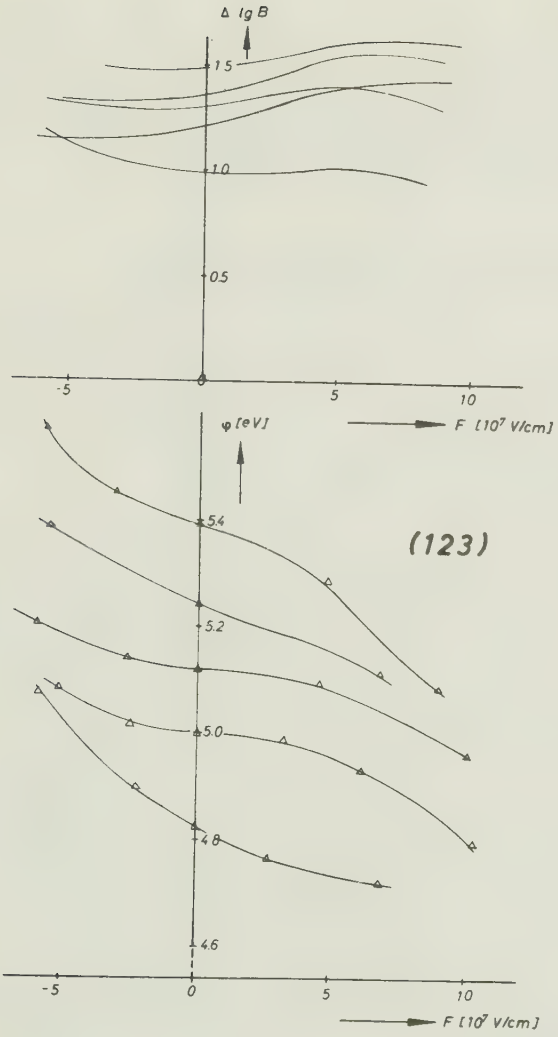

Abb. 10 - Fläche (123).

Dies scheint in noch viel stärkerem Maße bei (110) aufzutreten (siehe Kap. 3.4). Es ist allerdings schwer vorzustellen, daß gerade die dichtestgepackten Flächen wie (110) und (100) dem Sauerstoff die Möglichkeit geben, ins Gitter oder vielmehr unter die elektronische Oberfläche des Adsorbens zu wandern.

5.3 Dipolmomente und Polarisierbarkeiten

Die weitere Auswertung von Abb.10 soll unter der Voraussetzung linearer $\Delta\varphi(\theta)$-Abhängigkeit und unter der Annahme, daß $\theta = 0.5$ $\Delta\varphi = 0.8$ eV bei (112), (111) und (123) bzw. $\Delta\varphi = 0.6$ eV bei (100) entspricht, erfolgen. Es lassen sich dann $\Delta\varphi$-Werte direkt in Bedeckungen umrechnen. Ferner soll bei Anwendung von Gleichung 10 konstante Adsorptionsenergie vorausgesetzt werden.

In Abb. 11 ist $\ln\{\theta_F(1-\theta_o)/(\theta_o(1-\theta_F))\}$ über der Feldstärke für verschiedene θ_F-Werte dargestellt. Man sieht, daß sich überall näherungsweise Geraden ergeben, nur bei (100) und (112) sind (insbesondere bei höheren Bedeckungen) deutliche Abweichungen von der Linearität zu positiven Ordinatenwerten hin vorhanden. Die Geraden sind bei (100) deutlich steiler als auf den anderen Flächen und auf (123) deutlich flacher als anderswo, allerdings konnten bei (123) sehr niedrige Bedeckungen nicht ausgemessen werden. Aus dem Anstieg der Geraden werden die Dipolmomente in Feldrichtung, also normal zur Oberfläche, erhalten. Die Abweichungen von der Linearität können der Polarisierbarkeit zugeschrieben werden. In Abb. 12 sind die Anstiege M der Geraden über der Bedeckung θ_F dargestellt. Diese scheinen für alle Flächen deutlich bedekkungsabhängig zu sein, sie können deshalb nicht direkt den Dipolmomenten gemäß Gleichung 6 gleichgesetzt werden, da sich für die verschiedenen θ_o-Werte (bei einem bestimmten θ_F) das Dipolmoment ändert.

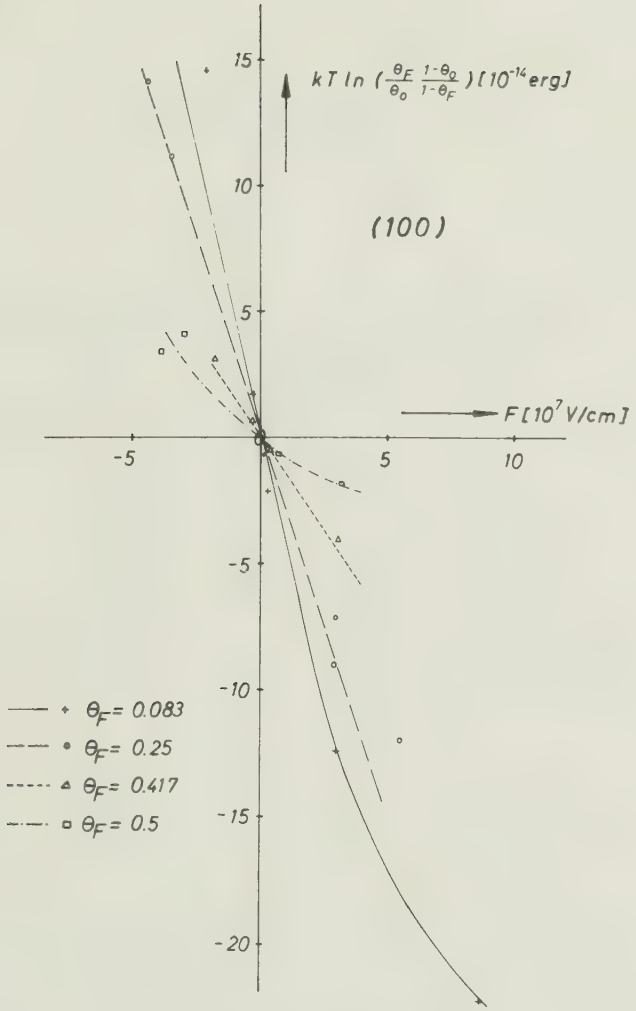

Abb. 11 - kT ln ($\frac{\Theta_F}{\Theta_o}\frac{1-\Theta_o}{1-\Theta_F}$) als Funktion der Feldstärke F.
Fläche (100).

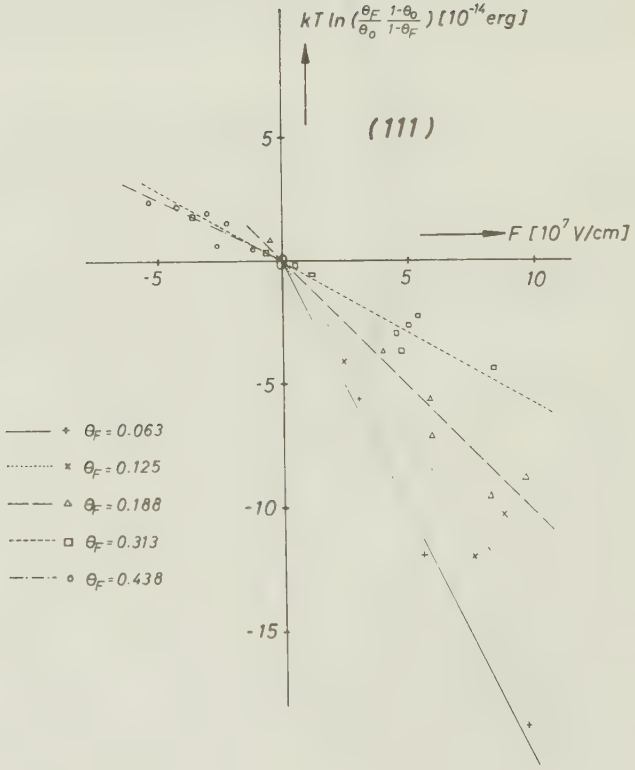

Abb. 11 - Fläche (111).

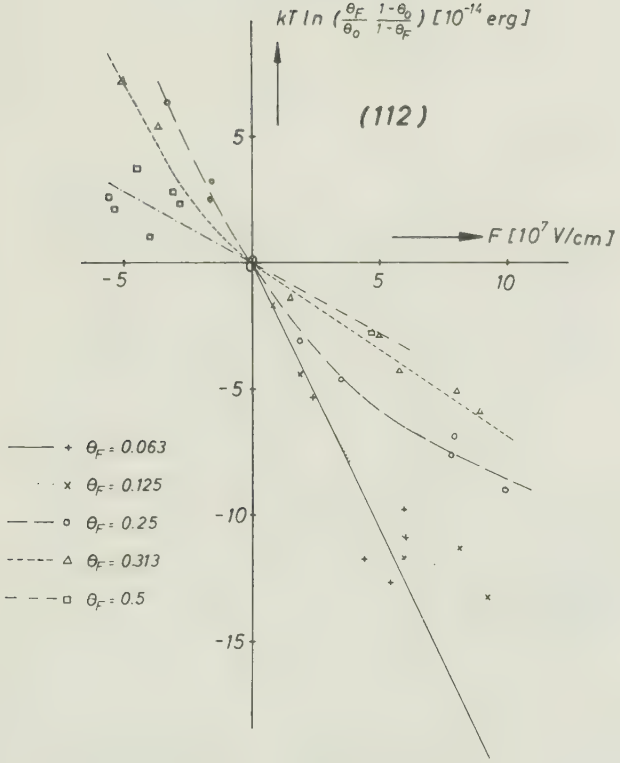

Abb. 11 - Fläche (112).

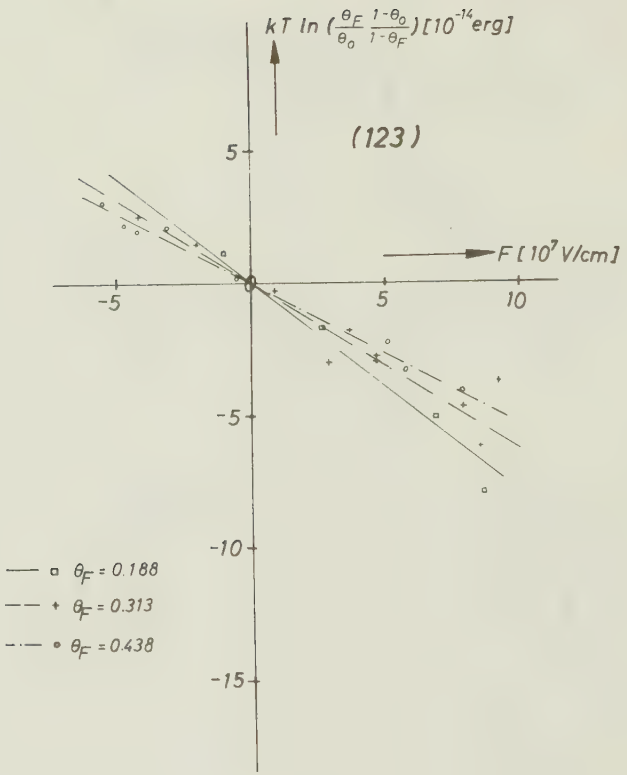

Abb. 11 - Fläche (123).

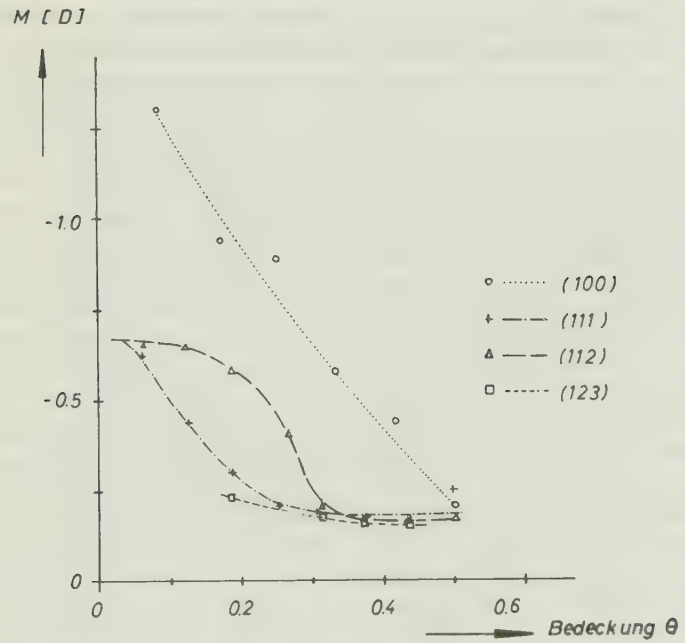

Abb. 12 - Anstieg M der Geraden nach Abb. 11 über der Bedeckung θ.

Bedeckungsabhängige Dipolmomente sind in Gleichung 7 berücksichtigt: $M = d(pN)/dN = d(p\theta)/d\theta$, und Dipolmomente werden durch graphische Integration und Division durch θ erhalten[6]. Dieses Verfahren ist allerdings nur anwendbar, wenn M für geringe Be-

deckungen bekannt ist; es versagt hier z.B. bei (123), wo geringe Bedeckungen nicht ausgemessen werden konnten. In Näherung soll bei den übrigen Flächen das jeweils bei der kleinsten ausgemessenen Bedeckung erhaltene M auf $\theta = 0$ extrapoliert werden; dies ist besonders gut bei (112) anzuwenden, wo für kleine θ sich M nicht mehr ändert.

Die Berücksichtigung der Bedeckungsabhängigkeit des Dipolmoments nach Gleichung 7 läßt für sehr kleine Bedeckungen M-Werte direkt in p-Werte übergehen; für höhere Bedeckungen verringert sich die p-Bedeckungsabhängigkeit gegenüber der Bedeckungsabhängigkeit von M. So betragen z.B. die p-Werte bei $\theta = 0.5$ für (100) -0.8 D, für (111) -0.3 D und für (112) -0.4 D[a]). Die Dipolmomente bei $\theta = 0$ betragen für (100) -1.3 D, für (111) -0.64 D und für (112) -0.66 D; (100) weist also ein deutlich höheres Dipolmoment auf. Die Genauigkeit für diese Werte beträgt etwa ± 25%. Aus den Krümmungen der Geraden bei (100) und (112) lassen sich nach Abzug des in F linearen Terms Polarisierbarkeiten erhalten, sie betragen ca. 1 $Å^3$ (± 100%)[b]).

Dies alles gilt jedoch nur unter den oben angeführten Voraussetzungen. Abweichungen von diesen Voraussetzungen sind insbesondere bezüglich der Konstanz der Adsorptionsenergie zu erwarten, sie sollen in ihren Auswirkungen im folgenden diskutiert werden.

5.31 Austrittsarbeiten und Bedeckungen

Abweichungen von der Proportionalität von $\Delta\varphi$ und θ sowie in der Zuordnung der Absolutwerte für die Bedeckung könnten Korrekturen in den Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten ergeben.

Falls eine nicht-lineare $\Delta\varphi(\theta)$-Beziehung existiert, so

a) 1 D = 1 Debye = 10^{-18} $dyn^{1/2} cm^2$ = $3.33 \cdot 10^{-28}$ A sec cm

b) 1 $Å^3$ = 10^{-24} cm^3 = $1.113 \cdot 10^{-36}$ A sec cm^2/V

kann sie vermutlich am ehesten bei größeren θ-Werten auftreten, wo dann $\Delta\varphi$ langsamer als θ anwachsen sollte. Doch es wurden auch Abweichungen bei kleinen θ-Werten angegeben, zumindest betreffs der Linearität zwischen $\Delta\varphi$ und Dosis[42]. In allen diesen Fällen sind Korrekturen in der $\Delta\varphi(\theta)$-Beziehung zu erwarten, die sich je nach Bedeckungsgrad unterscheiden. So sind z.B. bei Abweichungen von der Linearität bei kleinen Bedeckungen die zu kleinem θ gehörigen Punkte in Abb. 11 stärker zu korrigieren. Für kleine θ_F ergibt sich dann nur bei positivem Feld eine Abweichung zu kleineren negativen Ordinatenwerten, für größere θ_F nur bei negativem Feld eine Abweichung zu kleineren positiven Werten. Dies ergäbe Verbiegungen der Geraden in beide Richtungen, wofür es keinen plausiblen physikalischen Grund gibt. Die Annahme linearer $\Delta\varphi(\theta)$-Beziehungen, die bei vielen früheren Messungen bestätigt werden konnte (siehe Kap. 3.4), erscheint demnach also gerechtfertigt. Dies braucht kein Widerspruch zu den Aussagen in Kap. 5.2, einer Adsorption von Sauerstoffatomen unter der Oberfläche, zu sein, wenn diese Atome im thermodynamischen Sinn nicht mehr am Gleichgewicht teilnehmen (hier also nicht θ hinzuzuzählen sind) und dieser Effekt bereits ohne Feld auftritt. $\Delta\varphi$ und θ wären dann allerdings nicht mehr proportional zueinander. Selbst wenn man die möglicherweise unter der Oberfläche adsorbierten O-Atome (max. $\Delta\varphi$ = -0.1 eV) bei θ mitzählt, so würde lediglich eine Verschiebung der θ-Skala bewirkt werden: Man kann rein hypothetisch annehmen, daß bei zunehmender Bedeckung zuerst $\Delta\varphi$ linear auf -0.1 eV abfällt und dann linear auf 0.6 eV bei θ = 0.5 ansteigt. Da in Gleichung 10 und Abb. 11 nur Differenzen zweier $\ln(1-\theta/\theta)$-Werte eingehen, erhielte man rechnerisch lediglich eine Verschiebung von $\Delta\varphi$ an der Stelle θ = 0.5 von 0.6 eV auf 0.8 eV. Dies liegt stets noch in den Fehlergrenzen von ± 25% für die Dipolmomente.

Gleichung 10 erfordert die Kenntnis des Absolutwertes der Bedeckung. Ungenauigkeiten in der benutzten Zuordnung (θ = 0.5 bei $\Delta\varphi$ = 0.8 eV bzw. 0.6 eV) machen sich umso stärker bemerkbar, je größer die Bedeckung wird. Nimmt man z.B. θ = 0.5 bei geringeren Austrittsarbeitsänderungen an, so wird im Prinzip die Abhängigkeit des Dipolmoments von der Bedeckung geringer, wobei die zu geringer Bedeckung gehörigen Dipolmomente erhalten bleiben. Praktisch machen sich jedoch Abweichungen erst bei 20% veränderten θ-Werten bemerkbar. Da die Zuordnungen sich i.a. auf LEED-Überstrukturen in Verbindung mit direkten Messungen von θ und $\Delta\varphi$ stützen (siehe Kap. 3.4), sind große θ-Abweichungen nicht zu erwarten. Prinzipielle Abweichungen sind ebenfalls nicht zu erwarten: In Anbetracht der Größe des Sauerstoffatoms (van der Waals-Radius 1.4 Å) ist mehr als ein Adatom pro Adsorbensatom einer Netzebene bei nicht zu hoch indizierten Flächen unwahrscheinlich. Weiterhin ändert ein mögliches Rearrangement der Oberfläche bei $\theta > 0.5$ nichts an der bei $\theta < 0.5$ zur Verfügung stehenden Anzahl statistisch gleichwertiger Plätze, die, statistisch gesehen, erst bei θ = 1 vollbesetzt sind.

5.32 Bedeckungsabhängigkeit der Adsorptionsenergie

Die Abnahme des Dipolmoments mit der Bedeckung weist auf Wechselwirkung zwischen den Dipolen hin, die mit der Konzentration der Dipole auf der Oberfläche stetig zunimmt. Dies kann der elektrostatischen Abstoßung parallel orientierter Dipole zugeschrieben werden, wodurch aber auch die Adsorptionsenergie bedeckungsabhängig wird. Diese Abhängigkeit ist quantitativ bestimmbar: Die Wechselwirkungsenergie zweier Adatom-Dipole ergibt sich durch Aufsummation der Wirkungen aller adsorbierten Dipole. Diese ergibt sich nach Topping[96] für eine vollbelegte Oberfläche bei Annahme paralleler Dipole mit einer auf der Dipolrichtung senkrechten Verbindungs-

achse (einmal für quadratische, zum andern für dreieckige Dipolanordnung, Dipolentfernung a):

$$E = 9.03 \frac{p^2}{a^3} \quad \text{bzw.} \quad E = 11.03 \frac{p^2}{a^3} \tag{15}$$

Dabei unterscheidet sich die gesamte Wechselwirkungsenergie aller Dipole infolge der unterschiedlichen Dichten in beiden Fällen nur um ca. 1%.

Bei der Art der Bedeckungsabhängigkeit muß die Unbeweglichkeit oder Beweglichkeit der adsorbierten Dipole berücksichtigt werden: Im ersten Fall gibt der Bedeckungsgrad die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Platzes an und E wird mit θ multipliziert, im andern Fall werden sich größtmögliche Abstände einstellen und a wird durch $\sqrt{\theta}$ dividiert. Für quadratische Dipolanordnung ($N_s = 1/a^2$) gilt:

$$\text{immobil:} \quad E = 9 \frac{p^2}{a^3} \theta = 9\, p^2\, N_s^{3/2}\, \theta \tag{16a}$$

$$\text{mobil:} \quad E = 9 \frac{p^2}{(a/\sqrt{\theta})^3} = 9\, p^2\, (N_s\theta)^{3/2} \tag{16b}$$

Ferner muß berücksichtigt werden, daß das Feld der adsorbierten Dipole $F_D = E/p$ ein entpolarisierendes Moment erzeugt: $p = p_o - \alpha F_D = p_o - \alpha E/p$. Es folgt:

$$\text{immobil:} \quad p = \frac{p_o}{1 + 9\,\alpha\,(N_s)^{3/2}\,\theta} \tag{17a}$$

$$\text{mobil:} \quad p = \frac{p_o}{1 + 9\,\alpha\,(N_s\theta)^{3/2}} \tag{17b}$$

Sowohl Adsorptionsenergien als auch Dipolmomente werden also nach Gleichung 16 bzw. 17 bedeckungsabhängig. So kann Gleichung 17 bereits einen Abfall des Dipolmoments mit der Bedeckung erklären. Zur Abschätzung dieses Einflusses kann z.B. der in Kap. 5.3 bestimmte α-Wert von 10^{-24} cm^3 benutzt werden. Dann wird der Nenner von

Gleichung 17 für $\theta = 0.5$ maximal zu 1.1, was keineswegs ausreicht, um die beobachtete Bedeckungsabhängigkeit zu erklären. Sogar wenn man höhere α-Werte zugrunde legt (als Maximalwert kann die Polarisierbarkeit eines O^{2-}-Ions gelten, die $4 \cdot 10^{-24}$ cm^3 beträgt[97]), überschreitet der Nenner nie 1.4, während die experimentellen Ergebnisse 2 - 3 erwarten lassen. Offenbar reicht das Entpolarisierungsmodell allein nicht aus, um beobachtete Dipolmomentvariationen zu erklären. Ein weiterer Hinweis hierauf wird durch die konsequente Anwendung des Modells durch Tracy und Blakely[70] geliefert: Sie erhalten damit α-Werte von $5.5 \cdot 10^{-24}$ cm^3, d.h. Werte, die viel zu hoch über der Polarisierbarkeit des O-Atoms ($0.2 \cdot 10^{-24}$ cm^3)[97] liegen, ja sogar noch den α-Wert des O^{2-}-Ions, der sicherlich zu hoch ist, übertreffen.

Eine Abstoßung von Dipolen untereinander (Gleichung 16) bewirkt in erster Linie einen Abfall der Adsorptionsenergie mit der Bedeckung. Dabei bewirkt die Entpolarisierung der Dipole (Gleichung 17) eine Abschwächung dieses Effekts. Für Adatome mit hohem Dipolmoment (Alkalien und Erdalkalien) reicht die Dipol-Dipol-Abstoßung aus, um die Größenordnung des beobachteten Abfalls der Adsorptionsenergie (ca. 10 - 30 kcal/mol) zu erhalten. Bei den meisten adsorbierten Gasen ist jedoch der hierdurch vorausgesagte Energieabfall um ein bis zwei Größenordnungen zu klein, um beobachtete Abfälle der Adsorptionsenergie zu erklären. Hier werden dann andere Wechselwirkungen, die die Adsorptionsenergie beeinflussen können, betrachtet. Im einfachsten und auch häufigsten Fall werden große Wechselwirkungen nur vorgetäuscht, da die Oberfläche energetisch heterogen ist: verschiedene Einkristallflächen und unterschiedliche Adsorptionsplätze auf einer Einkristallfläche werden dabei nacheinander besetzt (bei sehr vielen Plätzen läßt sich gemäß der Freundlich-Isothermen ein logarithmischer Energieabfall herleiten). Doch auch auf ener-

getisch homogenen Oberflächen sind sog. "induzierte Heterogenitäten" durch die Austrittsarbeitsänderung möglich: So wird beispielsweise bei einer Zunahme des Oberflächenpotentials (Austrittsarbeitserhöhung) der teilweise Übergang eines Elektrons auf das Adatom mit zunehmender Bedeckung mehr und mehr erschwert, bei positivem Adatom tritt der umgekehrte Fall ein. In beiden Fällen ergibt sich eine Abnahme der Adsorptionsenergie mit der Bedeckung, die je nach Modell $\Delta\varphi$[98] bzs. $\Delta\varphi/2$[99] beträgt. -- Weiterhin kann die Adsorptionsenergie bedeckungsabhängig werden, wenn man die zunehmende Beanspruchung von Adsorbensorbitalen für die Bindung von Adatomen berücksichtigt. Für die Chemisorptionsbindung bei höherer Bedeckung sollten dann mehr und mehr metallische Orbitale benutzt werden, so daß zur Berechnung von Bindungsstärken ein endothermer Aufbruch von Metall-Metall-Bindungen in immer stärkerem Maße berücksichtigt werden sollte[100]. -- Ferner sind kurzreichweitige Anziehungs- und Abstoßungskräfte zu berücksichtigen, die insbesondere für Effekte der Physisorption und bei hohen Bedeckungen verantwortlich zu machen sind. Beide sind jedoch bei kleineren Bedeckungen ($\theta < 0.5$) zu vernachlässigen: die Abstoßungskräfte werden erst bei nennenswerter Überlappung der Elektronenwolken wirksam, und auch die van der Waalsschen Anziehungskräfte, die bei hohen Bedeckungen sich der Kondensationswärme nähern, fallen wegen ihrer Entfernungsabhängigkeit in sechster Potenz gegenüber den Dipol-Dipol-Abstoßungen (dritte Potenz) nicht ins Gewicht.

Für das System Sauerstoff auf Wolfram kann ein austrittsarbeitsbedingter Abfall der Adsorptionsenergie ausgeschlossen werden, da die bei den hohen Austrittsarbeitsänderungen (bis 2 eV) erwarteten Energieabnahmen um 46 bzw. 23 kcal/mol (bei $\theta = 1$) experimentell nicht gefunden wurden. Weiterhin sind auch keine

Energieänderungen erhalten worden, die auch nur im entferntesten an die Größe der Bindungsenergie der W-Atome (200 kcal/mol) heranreichen; auch dieser Effekt soll deshalb nicht berücksichtigt werden. Durch Messungen an Einkristallflächen konnten weiterhin Heterogenitäten, die bedingt sind durch unterschiedliche Atomkonfigurationen des Adsorbens, ausgeschlossen werden. Auch Adsorption an unterschiedlichen Plätzen auf einer Fläche kann ausgeschlossen werden, da dann, insbesondere auf niedrig indizierten Flächen, die vorhandenen Plätze stark unterschiedliche Bindungsverhältnisse aufweisen sollten (siehe z.B. Messungen am System H_2/W[101,87]). Da jedoch im ausgemssenen Bedeckungsbereich bei O_2/W stets nur ein Adsorptionszustand gefunden wurde (siehe Kap. 3.4), kann man annehmen, daß der relativ große van der Waals-Radius des Sauerstoffs (1.4 Å) eine Vielfalt von Adsorptionsplätzen auf einer Einkristallfläche ausschließt.

Der einzig bedeutsame Grund für eine Bedeckungsabhängigkeit der Adsorptionsenergie bleibt also die Dipol-Dipol-Abstoßung, die die Adsorptionsenergie mit zunehmender Bedeckung absinken läßt. Jeder Abfall der Energie mit der Bedeckung bewirkt nun eine Zunahme des Absolutwertes der Ordinate in Abb. 11, da bei positivem Feld (Bedeckungsabnahme) $q(\theta_o) - q(\theta_F)$ negativ ist, bei negativem Feld dagegen positiv: dadurch erhöht sich der negative Anstieg der Geraden, also auch der Absolutwert des Dipolmoments. Ferner ist noch die Form des Energieabfalls zu untersuchen: Ein linearer Energieabfall (Gleichung 16a) kann ausgeschlossen, da während der Feldeinwirkung Beweglichkeit vorhanden war. Außerdem wäre hierbei keine bedeutende Wirkung auf die Bedeckungsabhängigkeit des Dipolmoments zu erwarten. Bei Anwendung von Gleichung 16b ist jedoch die Abnahme der Adsorptionsenergie um so stärker, je größer die Bedeckung ist (der Abfall wird durch Berücksichtigung von Gleichung 17b

leicht abgeschwächt). Dadurch ergibt sich eine umso größere Abweichung von Abb. 11, je größer die Bedeckung wird. Dipolmomente, die zu hohen Θ_F-Werten gehören, nähern sich also denen bei niedriger Bedeckung. Weiterhin wird α kleiner, da bei konstanter Θ_F die zu negativen Feldstärkewerten gehörigen Punkte geringer angehoben werden. Die Berücksichtigung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung erhöht also das Dipolmoment, wodurch sich wiederum die Wechselwirkungsenergie erhöht usw.. Im allgemeinen konvergiert diese Iteration so stark, daß ein bis zwei Iterationsschritte genügen.

Es gibt prinzipiell zwei Möglichkeiten, die Dipol-Dipol-Abstoßung zu berücksichtigen: a) Man nimmt an, daß keine Bedeckungsabhängigkeit des Dipolmoment vorhanden ist und nach Berücksichtigung der Dipol-Dipol-Abstoßung die Geraden bei hoher Bedeckung so angehoben werden, daß sie denen bei niedriger Bedeckung gleich sind. Hier ist für p das höchste gemessene Dipolmoment einzusetzen und evt. zu iterieren. b) Man nimmt an, daß eine echte Bedeckungsabhängigkeit vorliegt; hier ist für p der jeweilige Wert einzusetzen. Offenbar ist b) anzuwenden, wenn die Behandlung nach a) kein konstantes Dipolmoment ergibt. In diesem Fall wird eine laufende Zunahme der Dipol-Dipol-Abstoßung mit der Bedeckung nicht gegeben sein, da das Dipolmoment mit der Bedeckung stark abnimmt.

5.33 Korrigierte Dipolmomente und Polarisierbarkeiten

Addiert man die Dipol-Dipol-Abstoßung nach Gleichung 16b auf die Ordinatenwerte der Abb. 11, wobei der Maximalwert des gemessenen Dipolmoments vorausgesetzt wird, so ergibt sich für (111), (112) und (123) zwar eine geringere, jedoch noch deutlich vorhandene Bedeckungsabhängigkeit. Es müssen also hier die gemessenen bedeckungsabhängigen Dipolmoment benutzt werden (siehe Kap. 5.32, letzter Absatz); dabei ergibt sich, daß in Näherung die

Dipol-Dipol-Abstoßung zu vernachlässigen ist. Lediglich bei (100) laufen bei Addition der Dipol-Dipol-Abstoßung die Geraden in Abb. 11 näherungsweise zusammen, so daß hier offenbar nur eine Bedeckungsabhängigkeit des Dipolmoments vorgetäuscht worden ist. Nach dieser Korrektur wird ferner bei (100) eine geringere Verbiegung der Geraden erhalten: die Polarisierbarkeit wird also etwas kleiner. In Abb. 13 sind die Geradenanstiege und nach Berücksichtigung von Gleichung 7 die Dipolmomente aller ausgemessenen Flächen über der Bedeckung

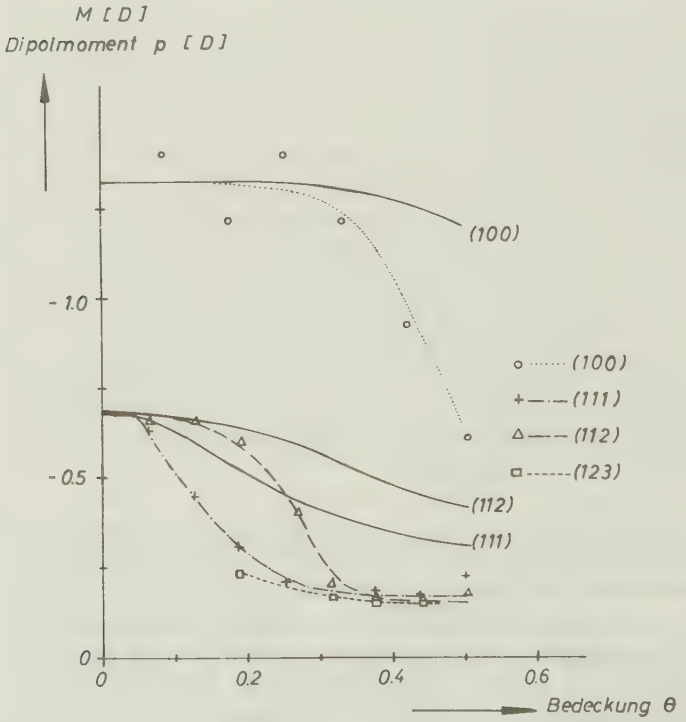

Abb. 13 - Geradenanstieg M nach Gleichung 10 (unterbrochene Linien) und Dipolmoment p (auszogene Linien) in Abhängigkeit von der Bedeckung θ (nach Berücksichtigung der Dipol-Dipol-Abstoßung).

aufgetragen. Gegenüber Abb. 12 sind größere Korrekturen nur bei (100) angebracht worden. (123) kann wegen fehlender Werte bei $\theta \to 0$ nicht weiter ausgewertet werden.

Auch nach diesen Korrekturen bleiben auf (100) und (112) Werte für die Polarisierbarkeit bei ca. 1 $Å^3$. Diese scheinen ferner von der Bedeckung abzuhängen: So wird z.B. für (112) bei geringen Bedeckungen ($\theta = 0.1$) $\alpha = 0.6$ $Å^3$, bei mittleren Bedeckungen ($\theta = 0.3$) $\alpha = 1.4$ $Å^3$ erhalten. In Anbetracht der Ungenauigkeiten in der α-Bestimmung sind beide Werte ebenso wie die Bedeckungsabhängigkeit als unsicher anzusehen.

5.34 Flächenspezifität des Dipolmoments

Die Dipolmomente bei geringer Bedeckung sind mit Ausnahme der (100)-Fläche wenig flächenspezifisch; das scheinbar geringere Dipolmoment auf (123) mag durch fehlende Messungen bei geringer Bedeckung vorgetäuscht sein. Dagegen weist (100) ein deutlich höheres Dipolmoment auf. Prinzipiell sind hierfür folgende Gründe denkbar:

a) Es können unterschiedliche Bindungsstärken vorliegen, die das bindende Elektron auf (100) starker zum Adatom ziehen. Es wären dann allerdings höhere Adsorptionsenergien oder höhere Austrittsarbeitsänderungen als auf anderen Flächen zu erwarten, dies ist jedoch nicht gefunden worden. Nach früheren Messungen[54] scheint sogar auf (100) bei höheren Temperaturen die Bedeckung kleiner als anderswo zu sein, was sogar auf leicht geringere Bindungsenergien hinweist.

b) Trotz konstanten Bindungsstärken (Elektronenübertragungen) herrscht an (100) eine unterschiedliche Geometrie derart, daß sich das Adatom der Oberfläche nicht so stark nähern kann, der Dipol sich also "verlängert".

c) Die Methode mißt als Dipolmoment nur die Momentkomponente in Feldrichtung. Obwohl dies für die

elektrischen Eigenschaften des Adsorbates die einzig interessante Größe ist, können dennoch gleich stark gebundene Dipole bei unterschiedlichem Bindungswinkel verschiedene Dipolmomente ergeben. Die Bindungsrichtung auf (100) sollte hiernach steiler sein als auf den anderen Flächen.

Unterschiedliche Bindungsstärken konnten oben ausgeschlossen werden, es ist also nur noch die Lage des Adatoms und der Bindungswinkel zu untersuchen. Die Lage des Adatoms und die Richtung der Bindung sind über die Ligandenfeldtheorie zu erhalten, die insbesondere für die Komplexbildung von Atomen mit unvollständigen d-Elektronen-Schalen entwickelt worden ist. Diese Theorie scheint auf Adsorptionssysteme anwendbar zu sein, weil gerade diese Atome in Adsorption und Katalyse besonders aktiv sind, d.h. also der d-Charakter in irgendeiner Weise für die Adsorption verantwortlich zu machen ist.

Man geht dabei von der Tatsache aus, daß die d-Orbitale eines Atoms gerichtete Orbitale sind. Im Feld von Liganden wird die Energieentartung der d-Elektronen des Zentralatoms aufgehoben: Es findet eine Aufspaltung statt in zwei e_g- und drei t_{2g}-Niveaus (klassifiziert nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe der entsprechenden Kristallgitterklasse), wobei z.B. bei oktaedrischer Komplexanlagerung die t_{2g}-Niveaus energetisch tiefer liegen. Im Festkörper bilden die d-Niveaus das d-Band, welches i.a. zusätzlich noch mit dem s-Band der nächsthöheren Schale überlappt. Das d-Band wiederum spaltet sich in zwei Unterbänder auf, die t_{2g}-Niveaus bilden hierbei ein bedeutend breiteres Band als die e_g-Niveaus. Die t_{2g}-Bänder liefern demnach quasifreie Elektronen und sind für die Leitfähigkeit verantwortlich, die stärker lokalisierten e_g-Niveaus bedingen Ferromagnetismus und große Kohäsionskräfte. Es ist jedoch nach wie vor möglich, beide Sorten von

Orbitalen als gerichtet zu betrachten, insbesondere an der Oberfläche, wo sich die Bänder infolge fehlender Überlappung wieder verschmälern. Sowohl beim kubisch flächenzentrierten Gitter wie auch beim kubisch raumzentrierten, sind im Festkörper die t_{2g}-Orbitale stets auf die erstnächsten, die e_g-Orbitale auf die zweitnächsten Nachbaratome gerichtet. Mögliche Hybridisierungen mit den energetisch ähnlichen s-Niveaus der nächsthöheren Schale, die ein sehr breites Band bilden, sollen wegen der Kugelsymmetrie der s-Niveaus die Winkelbeziehungen nicht ändern[101].

Erste Anwendungen dieser Theorie auf Oberflächen und Chemisorption im Falle von kubisch-flächenzentrierten Gittern stammen von Bond[102], eine Ausdehnung der Theorie auf kubisch raumzentrierte Gitter (H_2/W) wurde von Tamm und Schmidt[101] durchgeführt. Dabei ist es wesentlich, sich zu vergegenwärtigen, welche Adsorptionsplätze möglich sind. Dabei sind für kleine und mittelgroße Adatome (z.B. H und O) Adsorptionsplätze als punktförmig in dem Sinn anzunehmen, daß der Platzbedarf des Adatoms kleiner als der eines Adsorbensatoms ist. Betrachtet man ferner bezüglich eines möglichen Adsorptionsplatzes nur erst- und zweitnächste Adsorbensatome mit ihren t_{2g}- bzw. e_g-Orbitalen, so ergibt sich, daß auf allen Flächen nur eine geringe Anzahl von Adsorptionsplätzen mit unterschiedlicher Atomanordnung vorhanden ist. Es sind dies im wesentlichen Plätze, wie sie auf der (110)- und der (100)-Fläche vorhanden sind, sowie ein gestörter (100)-Platz, wo ein Atom der obersten (100)-Netzebene, also ein t_{2g}-Orbital, fehlt. Die einzigen Plätze auf den beiden Flächen, auf die eine größere Anzahl von Orbitalen gerichtet ist, sind in Abb. 14 eingezeichnet, für den (100)-Platz A stehen vier t_{2g}- und ein e_g-Orbitale, für den (110)-Platz B stehen zwei t_{2g}- und zwei e_g-Orbitale zur Verfügung. Ein

Großteil hiervon sollte beim Wolfram, das im Grundzustand nur vier d-Elektronen besitzt, nicht mit Elektronen besetzt, also echt zur Bindung befähigt sein. Auf den verschiedenen Flächen unterscheiden sich diese Plätze durch unterschiedliche Winkel zur Flächennormalen. Dabei weist (100) als einzige Fläche keine (110)-Plätze auf, und (111), (112) und (123) besitzen neben (110)-Plätzen nur gestörte (100)-Plätze. So sind in Abb. 14 alle B-Plätze (110)-Plätze, alle C-Plätze gestörte (100)-Plätze; weitere Plätze, auf die mehr als drei Orbitale gerichtet sind, existieren nicht.

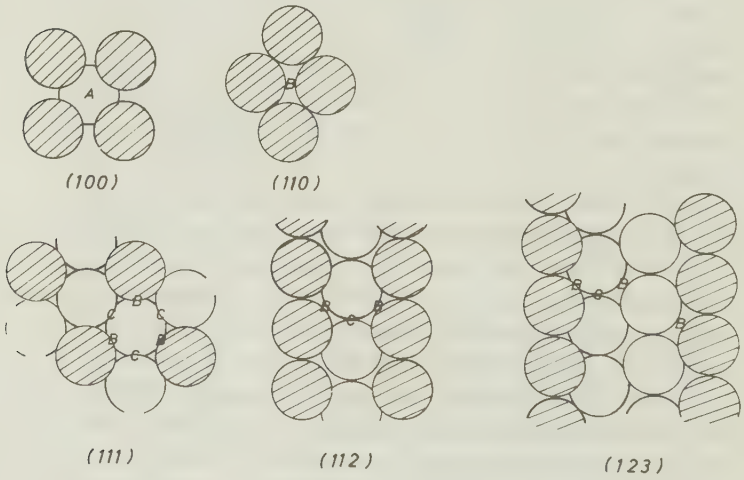

Abb. 14 - Anordnung der Atome auf einer Einkristallfläche (nach Nicholas[56]) A-, B-, C-Plätze auf (100), (110), (111), (112) und (123). A ist der (100)-Platz, B der (110)-Platz, C der gestörte (100)-Platz.

Durch die Annahme der Adsorption an nahezu ähnlichen Plätzen sind Bindungsenergie, Austrittsarbeitsänderung und die absolute Größe des Dipolmoments in gleicher Größe zu erwarten. Unterschiede können lediglich bei Adsorption auf (100)-, (110)- oder gestörten (100)-, also A-, B- oder C-Plätzen erwartet werden, wobei A- und C-Plätze sehr ähnlich adsorbieren sollten. Unter Umständen sind hier unterschiedliche Bindungslängen möglich. Eine stärkere Flächenspezifität des Dipolmoments ergibt sich jedoch durch die unterschiedlichen Winkel zwischen Dipol und Flächennormale und entsprechend unterschiedlichen Normalkomponenten des Dipolmoments. Die Meßgroße ist aber auf jeden Fall die Normalkomponente von p, da im allgemeinen Fall die Feldenergie $\vec{p}\cdot\vec{F} = p_n \cdot F$ beträgt.

Unter der Annahme, daß A- und C-Plätze senkrecht über der (100)-Facette, B-Plätze über der (110)-Facette liegen, ergeben sich folgende Winkel zwischen der Bindungsrichtung und der Flächennormalen:

	(100)	(110)	(111)	(112)	(123)
A-, C-Platz	0^o	-	54.74^o	35.26^o	36.70^o
B-Platz	-	0^o	35.26^o	30^o	19.69^o

Bei C-Plätzen ist allerdings möglich, daß durch die fehlende Bindungsrichtung der Winkel größer wird, die Dipolrichtung entfernt sich also stärker als vorhergesehen aus der Senkrechten, und das gemessene Dipolmoment verkleinert sich weiter. -- Man sieht, daß (100) mit Bindungswinkel 0^o maximales Dipolmoment erwarten läßt, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Weiterhin kann bei der Adsorption auf (111) ein C-Platz, der die Bindungsrichtung der ungestörten (100)-Facette aufweist, angenommen werden: dort sollte, wiederum in Übereinstimmung mit dem Experiment, ein um $\cos 55^o = 0.57$ ge-

ringeres Dipolmoment für geringe Bedeckungen zu erwarten sein. Für (112) und (123) sollte wegen des kleineren Bindungswinkels für B- wie auch für C-Plätze ein Dipolmoment zwischen dem der (100)- und dem der (111)-Fläche zu erwarten sein. Gefunden wurde für (112) ein ähnliches Dipolmoment wie auf (111), bei (123) sind wegen fehlender Messungen bei geringer Bedeckung keine Aussagen zu machen. Die unterschiedliche Umgebung bei (112) macht es allerdings möglich, daß bei Besetzung des C-Platzes (die Bindungsrichtung stimmt mit der Richtung der "Rillen" auf der (112) überein) sich Winkelvergrößerungen ergeben.

Die oben angeführten Adsorptionsplätze liegen auf Grund ihrer Konstruktion aus Bindungsrichtungen zu erst- und zweitnächsten Nachbarn an Gitterplätzen des kubisch-raumzentrierten W-Gitters, wenn man sich das Gitter ins Vakuum hinein fortgesetzt denkt. Nicht berücksichtigt wurden mögliche Veränderungen der Orbitale durch Hybridisierung. Hierdurch können symmetrische Plätze an der Oberfläche entstehen. Symmetrische Plätze bedeuten aber symmetrisch liegende Orbitale, also senkrechte Dipole, so daß schrägliegende Dipole ausgeschlossen werden. Auf den Flächen (100) und (110) entsprechen symmetrische Plätze den Adsorptionsplätzen A und B. Platz B auf (110) ist weiterhin für arteigne Adatome energetisch begünstigt[103], und Platz A auf (100) erscheint für das "mittelgroße" Adatom O günstiger als der mögliche Adsorptionsplatz zwischen nur zwei W-Atomen. Während auf (100) wahrscheinlich noch alle vier t_{2g}-Orbitale des symmetrischen Platzes benutzt werden können, liegen auf (111) die drei W-Atome, die nahezu symmetrische Plätze einschließen, im Vergleich zum van der Waals-O-Radius (1.4 Å) zu weit auseinander. Zur Adsorption erscheint vermutlich einer der aus Abb. 14 ersichtlichen B- oder C-Plätze wahrscheinlicher. Die Flächen (112) und (123) schließlich besitzen gar keine voll symmetrischen

Adsorptionsplätze. - Es zeigt sich also, daß symmetrische Plätze, wo sich schräge Bindungsrichtungen zu senkrechtstehenden Dipolen herausmitteln, nur auf (100) und (110) zu erwarten sind, auf den andern Flächen dagegen durchaus schrägliegende Dipole möglich sind.

5.35 Bedeckungsabhängigkeit des Dipolmoments

In Kap. 5.32 hatte es sich herausgestellt, daß die Entpolarisierung von Dipolen nicht ausreicht, um Bedeckungsabhängigkeiten zu erklären. Dagegen ist das oben entwickelte Konzept schrägliegender Dipole auch hier erfolgreich heranzuziehen: Bei Schräglage der Dipole, wie sie auf (111), (112) und (123) auftritt, ändert sich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bedeutend. In üblicher Näherung (Dipollänge klein gegen Dipolabstand) erhält man für die Wechselwirkung zweier Dipole p_1 und p_2[104]

$$E = - \frac{p_1 p_2}{a^3} \left(\cos \gamma_1 . \cos \gamma_2 - \sin \gamma_1 . \sin \gamma_2 . \cos (\delta_1 - \delta_2) \right) \qquad (18)$$

γ_1 und γ_2 sind die Winkel der Dipolachsen mit der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte, δ_1 und δ_2 die Winkel zwischen den Dipolachsen und zwei parallelen Loten im Dipolmittelpunkt auf die Verbindungslinie. Für parallele Dipole ($\gamma = \gamma_1 = \gamma_2$, $\delta = \delta_1 = \delta_2$), die von der Senkrechten ($\gamma = 90^o$) abweichen, ist ab einem Winkel von 35.26^o (gemessen gegen die Senkrechte) statt einer Abstoßung eine Anziehung der Dipole vorhanden, bei "verdrehten" Dipolen ($\delta_1 \neq \delta_2$) sogar noch eher. Nun beträgt auf sämtlichen ausgemessenen Flächen mit Ausnahme der (100) die Abweichung der Dipolrichtung von der Senkrechten mindestens diesen Winkel, sofern man B-Plätze ausschließt. Dies bedeutet, daß auf (111), (112) und (123) die Dipole ausschließlich anziehenden Wechselwirkungen unterworfen sind. Quantitative Rechnungen bleiben allerdings wegen

der Probleme bei der Aufsummation der Wirkungen aller Dipole aufeinander schwierig. Bei zunehmender Bedeckung kommen sich die Dipole nun immer näher und üben immer größere Anziehungskräfte aufeinander aus. Insbesondere vergrößert sich das Drehmoment, das die Dipole aufeinander ausüben und das versucht, sie parallel zur Oberfläche in eine Lage einzustellen, die sich durch minimale Energie $E = -2p^2/a^3$ auszeichnet. Durch diese Kraftwirkung nimmt die Dipolkomponente senkrecht zur Oberfläche ab, und da dies die Meßgröße ist, nimmt also das gemessene Dipolmoment mit zunehmender Bedeckung ab. Streng gesehen, erhöht sich die Adsorptionsenergie mit der Bedeckung infolge der anziehenden Wechselwirkungen. Dieser Effekt kann jedoch, wie schon in Kap. 5.32 für sich abstoßende Dipole gezeigt wurde, vernachlässigt werden.

Experimentell sind insbesondere auf (111), (112) und (123), wo auf Grund der Orbitalrichtungen schrägstehende Dipole erwartet werden, bedeckungsabhängige Dipolmomente gefunden worden. (123) weist für mittlere Bedeckungen Ähnlichkeiten mit diesen beiden Flächen auf (siehe M-Werte in Abb. 12 und 13): Adsorption kann dort wahrscheinlich ebenfalls an B- oder C-Plätzen stattfinden. Bei geringer Bedeckung sind auch hier höhere M-Werte zu erwarten, so daß auch hier eine Bedeckungsabhängigkeit des Dipolmoments, wie sie sich experimentell schon andeutet, gegeben ist. Bei (112) und (123) treten Anziehungskräfte zwischen den Dipolen, die für den Abfall des Dipolmoments verantwortlich zu machen sind, allerdings nur bei Besetzung der C-Plätze auf, so daß diese möglicherweise bevorzugt besetzt sind. Auch auf (111) sind wegen der stärker anziehenden Kräfte C-Plätze energetisch günstiger. Der größere Winkel der Adsorptionsplätze zur Flächennormalen auf (111) auf allen Plätzen läßt ferner eine stärkere Bedeckungsabhängigkeit des Dipolmoments als z.B. auf (112) erwarten, da

stärkere Anziehungskräfte die Dipole stärker in Richtung auf die oberflächenparallele Lage ziehen. Dies ist auch experimentell bestätigt worden (siehe Abb. 13). -- Die Bedeckungsabhängigkeit des Dipolmoments auf (100) (nach Abzug der Dipol-Dipol-Abstoßung) ist dagegen weit geringer und tritt erst bei höheren Bedeckungen auf. Ein gewisser Zusammenhang mit der Wanderung von Sauerstoffatomen unter die Wolframoberfläche und daraus resultierende Wechselwirkungen erscheinen hier möglich. Ferner ist auf (100) wie auf (112) ein gewisser Beitrag der Entpolarisierungswirkung nach Gleichung 17 denkbar, da dort offenbar meßbare Polarisierbarkeiten erhalten wurden, auf (111) z.B. dagegen nicht, kann darin begründet liegen, daß ein stärker senkrecht stehender Dipol in Feldrichtung eine größere Ausdehnung hat, also leichter polarisierbar ist.

Anziehende Wechselwirkungen zwischen Adatom-Dipolen lassen Inselbildungen von Adsorbaten erwarten, so daß also benachbarte Adsorptionsplätze bevorzugt besetzt werden. (Im Mittel, insbesondere herrührend von den Inselkanten, bleibt dabei weiterhin die Bedeckungsabhängigkeit der Anziehungskräfte erhalten). Tatsächlich ist auf (112) Inselbildung von Adsorbaten gefunden worden, die deutlich stärker ausgeprägt ist als auf (110)[58,70].

Trotz der recht guten Erfolge beim Versuch der Deutung der vorliegenden Experimente kann das Konzept schräggliegender Dipole noch nicht als gesichert angesehen werden. Hierzu wären weitere Experimente, insbesondere an anderen Adsorptionssystemen, nötig. So ist es z.B. prinzipiell vorstellbar, daß das höhere Dipolmoment auf (100) dadurch zustande kommt, daß das Adatom auf dichtgepackten Flächen nicht so tief wie auf offeneren Flächen "einsinkt". Dagegen spricht allerdings die leichte Möglichkeit der Diffusion von O-Atomen ins W-Gitter auf den dichtgepackten Flächen (110) und (100).

5.36 Vergleich mit früheren Werten

Dipolmomente des Adsorbates Sauerstoff-Wolfram wurden bisher fast ausschließlich nach der Helmholtzgleichung (Gleichung 1) erhalten. Prinzipiell ist es nach dieser Gleichung möglich, aus allen Messungen, die Austrittsarbeitsänderungen und Bedeckungen gleichzeitig bestimmen, Dipolmomente zu erhalten. So sind z.B. aus der in Kap. 5.3 benutzten Zuordnung zwischen $\Delta\varphi$ und θ folgende Dipolmomente erhältlich: (100): -0.32 D, (111): -0.74 D, (112): -0.52 D und (123): -0.79 D für $0 < \theta < 0.5$. Explizit angegebene Werte aus der Literatur liegen bei -0.58 D für (100)[76] und -0.55 D bei $\theta = 0$ für (112)[70], der letztere Wert wurde unter der Voraussetzung stärkerer Adsorbat-Adsorbat-Entpolarisierung (Inselbildung durch starke Wechselwirkung) aus gemessenen Werten bei $\theta = 0.5$ und $\theta = 1$ erhalten. -- Im Helmholtzmodell wird als Dipolmoment das Dipolmoment einer elektrischen Doppelschicht "verschmierter" Dipole erhalten. Auch hier tritt jeder Dipol nur mit seiner Normalkomponente auf. Außerdem sagt die Helmholtzgleichung bei Proportionalität zwischen $\Delta\varphi$ und θ bedeckungsunabhängige Dipolmomente

	$p_{Helmholtz}$ (D)	p_{Feld} (D)
(100)	-0.3_2 (-0.58)	-1.3
(112)	-0.5_2 (-0.55)	-0.6
(111)	-0.7_5	-0.5
(123)	-0.8	-

Tab. 1: Vergleich von Dipolmomenten p nach dem Helmholtzmodell (Gleichung 1) und nach der Feldenergie-Methode (Gleichung 10)

voraus, sofern ε nicht zu stark von der Bedeckung abhängt. Und selbst bei bedeckungsabhängigen Dipolmomenten werden nur über den betrachteten Bedeckungsbereich gemittelte Dipolmomente erhalten. Bei Berücksichtigung dieser Tatsache lassen sich Vergleiche der Helmholtzmodell-Werte mit den hier erhaltenen Dipolmomenten durchführen (Tab. 1): Die Übereinstimmung ist gut bei (112). Bei (111) und vermutlich auch bei (123) werden im Helmholtzmodell höhere, bei (100) weit geringere Dipolmomente vorausgesagt. Eine Übereinstimmung der p-Werte, die bei (100) nach beiden Modellen erhalten wurden, wäre durch folgende Korrekturen erreichbar: a) durch mit der Bedeckung zunehmende Adsorptionsenergie oder b) durch sehr starke Abweichungen von der Linearität zwischen $\Delta\varphi$ und θ bei geringen Bedeckungen. Beides erscheint unmöglich, wie in Kap. 5.31 und 5.32 dargelegt wurde.

Offenbar scheint das Helmholtzmodell, insbesondere bei (100), hier zur Beschreibung der Adsorptionsschicht nicht geeignet zu sein. Dies mag insbesondere daran liegen, daß nur ein relativ kleiner Teil der überwiegend kovalenten Bindung durch Elektronenverschiebungen bewirkt wird. Man beachte, daß in Anbetracht der beinahe gleichen $\Delta\varphi$-Werte auf allen Flächen das Helmholtzmodell für (100) geringeres Dipolmoment als auf anderen Flächen voraussagt, während andererseits maximales Dipolmoment auf dichtgepackten Flächen zu erwarten ist, da dort das Adatom nicht so stark in die elektronische Oberfläche einsinken sollte.

Weiterhin ist aus Adsorbatverschiebungen im Feld durch Kräftebetrachtungen ein Dipolmoment von -1 D von Sauerstoff auf einer Gesamt-Oberfläche einer Feldemissionsspitze erhalten worden[1]. Dieser Wert hat zwar die auch hier erhaltene Größenordnung, er ist jedoch infolge einiger Vernachlässigungen bei der

Rechnung (z.B. der Tangentialkomponente des Dipolmoments) und einer Diffusionstemperatur von 1000°K, wo Irreversibilitäten bei der Bedeckungsverschiebung möglich werden (siehe Kap. 4.5), als recht unsicher anzusehen.

Polarisierbarkeiten im Adsorptionssystem Sauerstoff auf Wolfram wurden bisher aus Dipol-Dipol-Entpolarisierungen nach Gleichung 17[70] und aus dem präexponentiellen Faktor, dessen Änderungen als Polarisierung des Adsorbates im Feld gedeutet wurden[42], erhalten. Im ersten Fall[70] wurden an (112) eine Polarisierbarkeit (5,5 $Å^3$) gefunden, die offenbar zu hoch ist (siehe Kap. 5.32). Aus dem präexponentiellen Faktor[42] sind Polarisierbarkeiten zwischen 2 $Å^3$ an (111) und 0.6 $Å^3$ an (110) gefunden worden, dies liegt etwa in der Größenordnung der hier erhaltenen Werte und stimmt ferner mit einem Wert der Polarisierbarkeit des atomaren Sauerstoffs überein, der zu 0.8 $Å^3$ abgeschätzt wurde[42]. Ältere Literaturwerte[97] liegen allerdings bei tieferen Werten: 0.2 $Å^3$, woraus man sieht, daß die Polarisierbarkeit atomarer Gase noch recht ungenau bekannt ist. Verschiedene Methoden ergeben dabei offenbar unterschiedliche Werte: Der Wert, der aus der Ablenkung von Molekularstrahlen im inhomogenen Feld bestimmt wurde[97], liegt dabei niedriger als der Wert, der aus theoretischen Überlegungen zur Ladungsabschirmung des Atomkerns erhalten wurde. Insofern ist es schon vorteilhaft, daß die hier erhaltene Polarisierbarkeit größenordnungsmäßig richtig liegt.

6 Zusammenfassung

Wird eine Adsorptionsschicht im Feldelektronenmikroskop einem starken elektrischen Feld unterworfen, so kann sich die Bedeckung durch Oberflächendiffusion ändern, was sich als Austrittsarbeitsänderung auswirkt. Dies wurde insbesondere bei Alkali- und Erdalkali-Adatomen auf Wolfram gefunden (Swanson et al[2], Naumovets et al[1,3,4,5,6]). Diese Erscheinung wurde jetzt an adsorbierten Gasatomen (Sauerstoff) an Wolfram-Einkristallflächen untersucht. Es wurde nur bei geringen Bedeckungen ($0 < \theta < 0.5$) gemessen, um Oxidbildungen auszuschließen.

Bei positiv gepolter Spitze wird der Bedeckungsgrad durch das Feld erniedrigt, bei negativer Spitze dagegen erhöht. Dies ist auf Änderungen der Bindungsenergie durch das Feld zurückzuführen. Die Auswertung der Messungen gestattet eine Bestimmung der Dipolmomente p und eine Abschätzung der Polarisierbarkeiten (Größenordnung 1 $Å^3$) des adsorbierten Sauerstoffs.

Die Dipolmomente betragen für $\theta \to 0$: -1.3 D auf (100) und -0.6 bis -0.7 D auf (111) und (112). Mit steigendem Bedeckungsgrad bleibt p_{100} näherungsweise konstant, während p_{111} bis auf -0.3 D und p_{112} auf -0.4 D abfallen. Flächenspezifität und Bedeckungsabhängigkeit des Dipolmoments können mit dem Konzept gerichteter Bindung und daraus resultierender Schräglage der Dipole erklärt werden. Eine Übereinstimmung mit Dipolmomenten, die nach dem Helmholtzmodell erhalten wurden, besteht nur zum Teil.

7 Literaturverzeichnis

1) V.M. Gavrilyuk and A.G. Naumovets, Sov. Phys. - Solid State 5 (1964) 2043 (Fiz. Tverd. Tela 5 (1964) 2792)

2) L.W. Swanson, R.W. Strayer and F.M. Charbonnier, Surface Sc. 2 (1964) 177

3) E.V. Klimenko und A.G. Naumovets, Surface Sc. 14 (1969) 141

4) E.V. Klimenko und A.G. Naumovets, Sov. Phys. - Solid State 10 (1969) 1980 (Fiz. Tverd. Tela 10 (1969) 2522)

5) E.V. Klimenko und A.G. Naumovets, Sov. Phys. - Solid State 12 (1970) 985 (Fiz. Tverd. Tela 12 (1970) 1262)

6) E.V. Klimenko und A.G. Naumovets, Sov. Phys. - Solid State 13 (1971) 25 (Fiz. Tverd. Tela 13 (1971) 33)

7) Ts.S. Marinova und I.B. Glebova, Sov. Phys. - Solid State 13 (1972) 2908 (Fiz. Tverd. Tela 13 (1972) 3445)

8) B.M. Palyuk und I.L. Sivers, Sov. Phys. - Solid State 10 (1969) 2962 (Fiz. Tverd. Tela 10 (1968) 3723)

9) R.V. Culver, F.C. Tompkins, Advances Catalysis 11 (1959) 67

10) F. Forstmann, private Mitteilung

11) M.G. Inghram und R. Gomer, Z. Naturforschung 10a (1955) 863

12) T.L. Hill, An Introduction to Statistical Thermodynamics (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1960)

13) L.W. Swanson, R.W. Strayer, C.J. Bennette und E.C. Cooper, NASA Rpt. NAS 3-2596, 1964

14) M. Drechsler, Z. Elektrochemie 61 (1957) 48

15) R.H. Fowler und L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. A 119 (1928) 173

16) R. Gomer, Field Emission and Ionisation (Harvard Univ. Press, Cambridge, Mass., 1961)

17) R.H. Good und E.W. Müller, in: Handbuch der Physik, Bd. 21 (1956) S. 176

18) A. van Oostrom, Philips Res. Repts. Suppl. 1 (1966) 1

19) L.W. Swanson und A.E. Bell, Advances Electronics Electron Physics 32 (1973) 194

20) C.B. Duke und M.E. Alferieff, J. Chem. Phys. 46 (1967) 923

21) E.W. Müller, Z. Physik 106 (1937) 541

22) E.W. Müller, J. Appl. Phys. 26 (1955) 732

23) R.G. Musket, J. Less-Common Metals 22 (1970) 175

24) J.W. Geus, in: Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, Ed. B.G. Linsen (Academic Press, London, New York, 1970) S. 529

25) D.O. Hayward, in: Chemisorption and Reactions on Metallic Films, Bd. I, Ed. J.R. Anderson (Academic Press, London, New York, 1971) S. 225

26) T.E. Madey und J. T. Yates, J. Vac. Sc. Techn. 8 (1971) 525

27) D. Brennan, D.O. Hayward und B.M.W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. A 256 (1960) 81

28) D. Brennan und M.J. Graham, Disc. Faraday Soc. 41 (1966) 95

29) J.K. Roberts, Proc. Roy. Soc. A 152 (1935) 464

30) A.E. Bell, L.W. Swanson und L.C. Crouser, Surface Sc. 10 (1968) 254

31) D.A. King, T.E. Madey und J.T. Yates, J. Chem. Phys. 55 (1971) 3236

32) Yu.G. Ptushinskij und B.A. Czuikov, Surface Sc. 6 (1967) 42

33) J.A. Becker, Solid State Phys. 7 (1958) 379

34) E.W. Müller, Z. Elektrochemie 59 (1955) 372

35) V.N. Ageev und N.I. Ionov, Sov. Phys. - Techn. Phys. 10 (1966) 1614 (Zh. Tekh. Fiz. 35 (1966) 2109)

36) J. A. Becker, E.J. Becker und R.G. Brandes, J. Appl. Phys. 32 (1961) 411

37) J.H. Singleton, J. Chem. Phys. 45 (1966) 2819

38) R.E. Schlier, J. Appl. Phys. 29 (1958) 1162

39) B. McCarroll, J. Chem. Phys. 46 (1967) 863

40) W. Engelmaier und R.E. Stickney, Surface Sc. 11 (1968) 370

41) R. Gomer, Advances in Catalysis 7 (1955) 93

42) T. Engel und R. Gomer, J. Chem. Phys. 52 (1970) 1832

43) B.J. Hopkins, K.R. Pender und S. Usami, in: Fundamentals of Gas - Surface Interactions, Eds. H. Saltsburg, J.N. Smith und R. Rogers (Academic Press, New York, 1967) S. 284

44) R. Gomer und J.K. Hulm, J. Chem. Phys. 27 (1957) 1363

45) J.H. Singleton, J. Chem. Phys. 47 (1967) 73

46) Ya.P. Zingerman und V.A. Ishchuk, Sov. Phys. - Solid State 6 (1964) 904 (Fiz. Tverd. Tela 6 (1964) 1172)

47) B. McCarroll, Surface Sc. 7 (1967) 499

48) Yu.G. Ptushinskij und B.A. Czuikov, Surface Sc. 7 (1967) 507

49) P.O. Schissel und O.C. Trulson, J. Chem. Phys. 43 (1965) 737

50) C.G. Goymour und D.A. King, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I 68 (1972) 280

51) A.M. Horgan und D.A. King, Surface Sc. 23 (1970) 259

52) T.E. Madey und J.T. Yates, Surface Sc. 11 (1968) 327

53) D.A. King, T.E. Madey und J.T. Yates, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 68 (1972) 1347

54) D.W. Bassett, Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 489

55) M. Pichaud und M. Drechsler, Surface Sc. 32 (1972) 341

56) J.F. Nicholas, "An Atlas of Models of Crystal Surfaces" (Gordon and Breach, New York, 1965)

57) G.K.L. Cranstoun und J.S. Anderson, Surface Sc. 32 (1972) 397

58) J.C. Tracy und J.M. Blakely, Surface Sc. 15 (1969) 257

59) B.J. Hopkins, C.B.Williams und P.C. Wilmer, Surface Sc. 25 (1971) 633

60) Ya.P. Zingerman, V.A. Ishchuk und T.A. Krutilina, Sov. Phys. - Solid State 7 (1965) 2078 (Fiz. Tverd. Tela 7 (1965) 2569)

61) Ya.P. Zingerman und V.A. Ishchuk, Sov. Phys. - Solid State 8 (1966) 728 (Fiz. Tverd. Tela 8 (1966) 912)

62) C.J. Workowski, Acta Phys. Pol. A 42 (1972) 9

63) T.E. Madey und J.T. Yates, Nuovo Cimento Suppl. 5 (1967) 483

64) R.G. Musket und J. Ferrante, J. Vac. Sc. Techn. 7 (1970) 14

65) Yu.G. Ptushinskij und B.A. Chuikov, Sov. Phys. - Solid State 10 (1968) 565 (Fiz. Tverd. Tela 10 (1968) 722)

66) L.H. Germer und J.W. May, Surface Sc. 4 (1966) 452

67) T. Engel, H. Niehus und E. Bauer, Le Vide 163-165 (1973) 35

68) V.M. Gavrilyuk und V.K. Medvedev, Sov. Phys. - Solid State 9 (1967) 259 (Fiz. Tverd. Tela 9 (1967) 344)

69) D.L. Adams, L.H. Germer und J.W. May, Surface Sc. 22 (1970) 45

70) J.C. Tracy und J.M. Blakely, in: The Structure and Chemistry of Solid Surfaces, Ed. G.A. Somorjai (J. Wiley, New York, 1969), S. 65-1

71) C.C. Chang und L.H. Germer, Surface Sc. 8 (1967) 115

72) B.J. Hopkins und K.R. Pender, Surface Sc. 5 (1966) 155

73) A.E. Abey, J. Appl. Phys. 40 (1969) 284

74) P.J. Estrup und J. Anderson, in: Rept. 27th Ann. Conf. Phys. Electr. (MIT, Cambridge, Mass., 1967) S. 67

75) C.A. Papageorgopoulos und J.M. Chen, Surface Sc. 39 (1973) 313

76) J.L. Desplat, Surface Sc. 34 (1973) 588

77) T.E. Madey, Surface Sc. 33 (1972) 355

78) V.F. Rybalko, V.Yu. Kolot und Ya.M. Kogel, Sov. Phys. - Solid State 10 (1968) 2518 (Fiz. Tverd. Tela 10 (1968) 3176)

79) A. Benninghoven, E. Löbach, C. Plog und N. Treitz, Surface Sc. 39 (1973) 397

80) Ya.P. Zingerman und V.A. Ishchuk, Sov. Phys. - Solid State 8 (1967) 2394 (Fiz. Tverd. Tela 8 (1966) 2999)

81) Ya.P. Zingerman und V.A. Ishchuk, Sov. Phys. - Solid State 9 (1967) 623 (Fiz. Tverd. Tela 9 (1967) 797)

82) P.J. Estrup, in: The Structure and Chemistry of Solid Surfaces, Ed. G.A. Somorjai (J. Wiley, New York, 1969), S. 19-1

83) Ya.P. Zingerman und V.A. Ishchuk, Sov. Phys. - Solid State 9 (1968) 1992 (Fiz. Tverd. Tela 9 (1968) 2529)

84) T.E. Madey, Surface Sc. 29 (1972) 571

85) N.J. Taylor, Surface Sc. 2 (1964) 544

86) T. Engel und R. Gomer, J. Chem. Phys. 50 (1969) 2428

87) M. Domke, G. Jähnig und M. Drechsler, Surface Sc. 42 (1974) 389 und M. Domke, Diplomarbeit FU Berlin

88) Landolt-Björnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl. IV 2b (1964) 145

89) W. Hanke, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1973

90) S. Hellwig und J.H. Block, Z. Phys. Chem. N.F. 83 (1973) 269

91) D.W. Bassett, Proc, Roy. Soc. A 286 (1965) 191

92) A. van Oostrom, J. Chem. Phys. 47 (1967) 761

93) W. Ermrich, Philips Res. Repts. Suppl. 1967, No. 3

94) J.A. Becker und R.G. Brandes, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1323

95) M.J. Duell, B.J. Davis und R.L. Moss, Disc. Faraday Soc. 41 (1966) 43

96) J. Topping, Proc. Roy. Soc. A 117 (1927) 67

97) Landolt-Björnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl. I 1 (1950) 401

98) J.H. de Boer, in: Chemisorption, Ed. W.E. Garner (London 1957), S. 27

99) M. Boudart, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3556

100) D.A. Dowden, in: Chemisorption, Ed. W.E. Garner (London 1957), S. 9

101) P.W. Tamm und L.D. Schmidt, J. Chem. Phys. 51 (1969) 5352, 54 (1971) 4775

102) G.C. Bond, Disc. Faraday Soc. 41 (1966) 200

103) J. Kühn und M. Drechsler, J. Crystal Growth 18 (1973) 237

104) E.A. Moelwin-Hughes, Physikalische Chemie (Stuttgart 1970), S. 162

Die vorliegende Arbeit wurde am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin-Dahlem unter Anleitung von Prof. Dr. M. Drechsler durchgeführt und mit ERP-Mitteln der Stadt Berlin gefördert.

Herrn Prof. Dr. M. Drechsler danke ich für die Betreuung der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. J. Block danke ich für viele wertvolle Hinweise und Diskussionen sowie für die Übernahme des zweiten Gutachtens.

Herrn Prof. Dr. J. Hoeft danke ich für die Übernahme des dritten Gutachtens.

Lebenslauf

12.11.1943	geboren in Thorn/Westpreußen als Sohn des Bankkaufmanns Kurt Domke und seiner Ehefrau Ida Domke geb. Tapper
Jan. 1945	Flucht nach Berlin
1949 - 1962	Besuch der Rudolf-Steiner-Schule in Berlin-Dahlem
März 1962	Ablegung der Reifeprüfung
WS 1962/63	Beginn des Studiums der Physik an der Freien Universität Berlin
Febr. 1966	Ablegung der Vordiplomprüfung
Sept. 1971	Diplom Hauptprüfung an der Freien Universität Berlin Diplomarbeit: "Messung der isosteren Adsorptionsenergie von Wasserstoff an Wolfram-Einkristallflächen mit einem Feldelektronenmikroskop" unter Anleitung von Prof. Dr. M. Drechsler
Sept. 1971	Beginn der Anfertigung der vorliegenden Dissertation
Febr. 1972	Heirat mit Inge Domke geb. Schrön
Juni 1974	Einreichung der Dissertation

Meine akademischen Lehrer waren u.a.
Block, Drechsler, Eichler, Frydrych, Grotemeyer, Honerjäger, Jahr, Lassen, Lindenberger, Manecke, Päsler, Penzlin, Ringel, Stöhr, Theis, Wilking.

B. Ladewig - Dissertationsdruck - 1 Berlin 12 - Pestalozzistraße 106
Tel.: 3 12 88 85 - 3 13 81 98